



Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik  
Institut 2: Werkstoffstruktur und -eigenschaften

***Grundlegende Untersuchungen zur Korrosion  
von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durch Metallhalogenidschmelzen  
und zur Thermochemie korrespondierender  
Korrosionsphasen***

*Marc Möllenhoff*





***Grundlegende Untersuchungen zur Korrosion  
von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durch Metallhalogenidschmelzen  
und zur Thermochemie korrespondierender  
Korrosionsphasen***

*Marc Möllenhoff*



**Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 4214**

ISSN 0944-2952

Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik

Institut 2: Werkstoffstruktur und -eigenschaften Jül-4214

D 82 (Diss., RWTH, Aachen, 2005)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

☎ 02461 61-5220 · Telefax: 02461 61-6103 · e-mail: [zb-publikation@fz-juelich.de](mailto:zb-publikation@fz-juelich.de)

# **Grundlegende Untersuchungen zur Korrosion von $\text{Al}_2\text{O}_3$ durch Metallhalogenidschmelzen und zur Thermochemie korrespondierender Korrosionsphasen**

Marc Möllenhoff

## **Kurzfassung**

Die Verwendung von keramischen Brennergefäßen aus polykristallinem Aluminiumoxid (PCA) für Metallhalogenid-Entladungslampen bietet gegenüber solchen aus Quarzglas den Vorteil, dass sie bei höheren Temperaturen zum Einsatz kommen können, was zu einer Steigerung der Effizienz führt. Die Brennergefäße enthalten eine Mischung verschiedener Metallhalogenide, wie  $\text{NaI}$ ,  $\text{DyI}_3$ ,  $\text{CeI}_3$ , um gezielt die spektralen Eigenschaften der Lampen zu beeinflussen. Unter den herrschenden Betriebsbedingungen bilden die Halogenide neben einer Gasphase auch deren korrespondierende Schmelze. Insbesondere die Schmelze reagiert mit dem Wandmaterial PCA unter Bildung von Seltenerd-Aluminaten. Außerdem wird Aluminiumoxid entlang des thermischen Gradienten, der der Brennerwand anliegt transportiert, was über einen Wanddickenverlust bis hin zur Leckbildung führen kann. Die Korrosion des Brennergefäßmaterials durch die Metallhalogenidschmelze ist eine der häufigsten Ursachen für das Versagen der Lampen.

Das Ziel der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen war es, den besonderen Einfluss der Schmelzphase bei der Korrosion und des chemischen Transportes von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aufzuklären. Hierzu wurden Löslichkeitsdaten für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in lampenrelevanten Salzsystemen durch isotherme Auslagerungsexperimente ermittelt. Die beobachteten Korrosionsphänomene wurden in Abhängigkeit von der Temperaturverteilung innerhalb der Entladungsgefäße und den Zusammensetzungen der Halogenide beschrieben und interpretiert. Unterstützend erfolgten Auslagerungsexperimente im thermischen Gradienten.

Des Weiteren wurden thermodynamische Daten zu den Korrosionsphasen  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{DyAlO}_3$  und  $\text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  mit Hilfe der Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie bestimmt. Die vorliegende Arbeit soll dazu beitragen, die Korrosionsprozesse modellmäßig zu beschreiben, um durch gezielte Maßnahmen die Lebensdauer der Lampen zu erhöhen.



# Fundamental studies on the corrosion of $\text{Al}_2\text{O}_3$ by metal halide melts and the thermochemistry of the corresponding corrosion phases

Marc Möllenhoff

## Abstract

Ceramic discharge vessels in metal halide lamps made of polycrystalline alumina (PCA) instead of quartz glass find application at higher temperatures and this results in increased efficiency of the lamps.

Discharge vessels contain a mixture of various metal halides like NaI,  $\text{DyI}_3$ ,  $\text{CeI}_3$ , which influence the spectral properties of the lamps. Under operating conditions, these metal halides form, apart from the gas phase, a liquid phase also. In particular the liquid phase reacts with the wall material PCA resulting in the formation of rare-earth-aluminates. Furthermore, a transport of aluminum oxide, along a temperature gradient parallel to the vessel wall, takes place. This transport results in reduction of wall thickness and finally causes a leakage in the vessel wall. The corrosion of the wall material is the most frequent reason for the failure of the lamps.

The aim of the investigations presented in this work is to elucidate the particular influence of the liquid phase in the corrosion and the chemical transport of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . For this purpose, solubility data of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in lamp-relevant salt systems were determined by isothermal annealing experiments. The observed corrosion phenomena were described and interpreted with respect to the temperature distribution inside the burner vessels and the compositions of the halides. Additionally annealing experiments in a temperature gradient were conducted.

Furthermore thermodynamic data for the corrosion phases  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{DyAlO}_3$  and  $\text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  were determined by the method of Knudsen Effusion Mass Spectrometry. The present work shall contribute to model the observed corrosion processes in order to increase the lifetime of the lamps by selective means.



## Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung .....	5
2.	Aufgabenstellung und Ziele der Arbeit .....	10
3.	Grundlagen .....	12
3.1.	Untersuchungen zur Korrosion von $\text{Al}_2\text{O}_3$ durch Metallhalogenidschmelzen .....	12
3.1.1	Korrosion in keramischen Lampenbrennern .....	12
3.1.2	Einsatzgebiete von Salzschnelzen .....	13
3.1.3	Löslichkeit von Oxiden in Salzschnelzen .....	14
3.1.4	Lux-Säure-Base-Konzept .....	14
3.1.4.1	isothermal saturation method .....	15
3.1.4.2	potentiometric titration .....	16
3.1.5	Struktur von ionischen Schnelzen .....	18
3.1.6	Auflösung und Ätzung von Kristallen .....	18
3.1.7	Chemischer Transport .....	19
3.1.8	Transport über eine Schnelze .....	22
3.2	Verdampfungsuntersuchungen mit der Knudsen- Effusionsmassenspektrometrie .....	23
3.2.1	Funktionsweise der Knudsen- Effusionsmassenspektrometrie .....	23
3.2.2	Bestimmung von Partialdrücken .....	26
3.2.3	Bestimmung von Ionisationsausbeutekurven und Aufttrittspotentialen .....	30
3.2.4	Fragmentierung .....	31
3.2.5	Bestimmung thermodynamischer Daten .....	32
3.2.5.1	Enthalpie, Entropie und Gibbs-Energie .....	32
3.2.5.2	Thermodynamische Aktivitäten .....	35
3.2.6	Experimentelle Aspekte der KEMS .....	37
4	Untersuchungen zur Korrosion von PCA durch Metallhalogenidschnelzen .....	40
4.1	Isotherme Auslagerungsexperimente .....	40
4.1.1	Versuchsaufbau .....	41
4.1.2	Analysemethoden (Schnelze, PCA) .....	44
4.1.3	Vorbemerkungen .....	46

4.1.4	Ergebnisdarstellung zum System NaI-DyI <sub>3</sub> .....	47
4.1.5	Ergebnisdarstellung zum System NaI-CeI <sub>3</sub> .....	57
4.1.6	Ergebnisdarstellung zum System NaBr-DyBr <sub>3</sub> .....	65
4.1.7	Ergebnisdarstellung zum System NaI-CaI <sub>2</sub> .....	71
4.1.8	Ergebnisdarstellung zum System NaI-DyI <sub>3</sub> -CaI <sub>2</sub> und NaI-DyI <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O+O <sub>2</sub> .....	73
4.2	Auslagerungsexperimente im thermischen Gradienten .....	75
4.2.1	Ergebnisdarstellung zum System NaI-DyI <sub>3</sub> .....	75
4.2.2	Ergebnisdarstellung zum System NaI-DyI <sub>3</sub> -CaI <sub>2</sub> .....	79
4.2.3	Diskussion .....	80
5.	Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie (KEMS) .....	83
5.1	Aktivitätsmessungen im System Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	83
5.1.1	Einführende Betrachtungen zum System Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	83
5.1.2	Charakterisierung der Proben .....	85
5.1.3	Durchführung der Verdampfungsuntersuchungen.....	85
5.1.4	Thermodynamische Aktivitäten.....	89
5.1.5	Verdampfungsuntersuchungen an Proben des Zwei-Phasen-Raumes Dy <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> -DyAlO <sub>3</sub> .....	91
5.1.6	Verdampfungsuntersuchungen an Proben der Zwei-Phasen-Raumes DyAlO <sub>3</sub> -Dy <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>9</sub> .....	93
5.1.7	Verdampfungsuntersuchungen an Proben der Zwei-Phasen-Raumes Dy <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> und Dy <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>9</sub> -Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	94
5.1.8	Diskussion und Vergleich mit Literaturdaten.....	94
6.	Generelle Diskussion .....	97
7.	Zusammenfassung .....	111
8.	Literaturverzeichnis .....	113

## Anhang

I	Gesamtlöslichkeiten von Aluminium in den Salzsystemen.....	121
I.1	Vergleich undichter und dichter Ampullen im System NaBr-DyBr <sub>3</sub> (1400 K, 200 h) .....	121
I.2	Gesamtlöslichkeiten NaI-DyI <sub>3</sub> (1400 K, 200 h) .....	122
I.3	Gesamtlöslichkeiten NaI-CeI <sub>3</sub> (1400 K, 200 h) .....	123
I.4	Gesamtlöslichkeiten NaBr-DyBr <sub>3</sub> (1300 K, 200 h) .....	123
I.5	Gesamtlöslichkeiten NaI-CaI <sub>2</sub> (1400 K, 200 h) .....	124
I.6	Gesamtlöslichkeiten NaI-DyI <sub>3</sub> (1:1)–CaI <sub>2</sub> (1400 K, 200 h) .....	124
I.7	Gesamtlöslichkeiten NaI-DyI <sub>3</sub> (1448-1598 K, 500 h) im thermischen Gradienten .....	125
II	Aktivitätsmessungen im System Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	126
II.1	Reinstoffmessungen Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> für Probe Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 56 mol-%.....	126
II.2	Reinstoffmessungen Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> für Probe Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 56-mol-%.....	127
II.3	Messungen im Zwei-Phasenraum Dy <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> -DyAlO <sub>3</sub> .....	128
II.4	Reinstoffmessung Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> für Probe Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 56 mol-% bei 69,9 eV .....	130
II.5	Reinstoffmessung Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> für Probe Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 56 mol-% bei 69,9 eV .....	131
II.6	Messungen im Zwei-Phasenraum Dy <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> -DyAlO <sub>3</sub> bei 69,9 eV .....	132
II.7	Reinstoffmessung an Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> für Probe Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 41 mol-% bei 69,9 eV .....	136
II.8	Reinstoffmessung an Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> für Probe Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 41 mol-% bei 69,9 eV.....	137
II.9	Messungen im Zwei-Phasenraum DyAlO <sub>3</sub> -Dy <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>9</sub> bei 69,9 eV.....	138
II.10	Aktivitäten und freie Bildungsenthalpien der Phase DyAlO <sub>3</sub> , Dy <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> .....	139
II.11	Aktivitäten und freie Bildungsenthalpien der Phase DyAlO <sub>3</sub> , Dy <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> .....	140
II.12	Aktivitäten und freie Bildungsenthalpien der Phase DyAlO <sub>3</sub> , Dy <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>9</sub> .....	142
	Abbildung II.1-II.2 Röntgenspektren der untersuchten Proben.....	144
III	Danksagung .....	145





## 1. Einleitung

Die Erfindung der Glühlampe durch Heinrich Goebel 1854 fiel in die Zeit der industriellen Revolution. Die Voraussetzungen für ihren Siegeszug schuf Edison, indem er sie zu einem Massenprodukt machte und mit dem ersten elektrischen Kraftwerk gleich die Infrastruktur mitlieferte. Das Prinzip eines „elektrisch beheizten, lichtaussendenden Drahtes“, eines Kohlefadens, der um die Jahrhundertwende durch Wolfram ersetzt wurde, hat sich bis in die heutige Zeit bewährt. Die Wolfram-Glühlampe ist noch immer die am weitesten verbreitete Lichtquelle. So kann die Glühlampe als Wegbereiter des technischen Zeitalters angesehen werden [1.1].

Ob sie auch weiterhin Wegbegleiter sein wird, ist angesichts ihrer geringen Effizienz (12-15 lm/W) und den stetig steigenden Ansprüchen an Lichtquellen ungewiss. Der technische Fortschritt machte auch auf dem Gebiet der Beleuchtungstechnik nicht halt und führte zu effizienteren Alternativen der Lichterzeugung. Eine dieser Alternativen beruht auf dem Prinzip der Gasentladung, die sich zwischen zwei Elektroden einer Entladungslampe vollzieht. Wenn bei der Entladung ein Lichtbogen entsteht, spricht man von heißer Entladung. Die heiße Entladung wird beispielsweise in Hochdruckentladungslampen genutzt. In Leuchtstoffröhren mit niedrigem Gasdruck kommt es zur sogenannten kalten Entladung.

Die ersten Entladungslampen waren Hochdruckquecksilberdampflampen, welche ein blauweißes Licht erzeugten mit einem hohen UV-Anteil im abgestrahlten Spektrum. Später wurden Niederdrucknatriumdampflampen entwickelt, die mit über 200 lm/W zu den effizientesten gehören. Sie zeichnen sich jedoch durch eine schlechte Farbwiedergabe und sehr gelbem Licht aus.

Die erste kommerzielle Metallhalogenidentladungslampe kam 1964 auf den Markt. Während sie in Aufbau und Arbeitsprinzip den Hochdruckquecksilberdampflampen gleich, konnte durch den Zusatz verschiedener Metallhalogenide, die Lichtfarbe bei gleich hoher Effizienz verbessert werden. In Metallhalogenid-Entladungslampen wird die Farbgebung direkt durch die Zusammensetzung der Gasphase bestimmt. Als Füllstoffe werden Natrium, Thallium, Scandium, Indium sowie die Lanthaniden Cer, Dysprosium und Holmium in Form von Halogeniden verwendet. Insbesondere Iodide vereinen die Vorteile eines hohen Dampfdruckes bei gegebener Temperatur sowie eine

geringe Korrosivität gegenüber dem Wandmaterial des Entladungsgefäßes. Es werden aber auch die Halogenide des Broms und Chlors eingesetzt.

Herkömmliche Glühlampen mit Wolframfaden emittieren, ähnlich dem Sonnenlicht, Licht in einem kontinuierlichen Spektrum. Gasentladungslampen strahlen dagegen Licht auf diskreten Wellenlängen ab. Daraus ergibt sich das typische, für jedes Gas unterschiedliche charakteristische Linienspektrum. Lichtquellen, die ein Licht erzeugen, welches dem natürlichen Licht der Sonne sehr nahe kommt, werden vom menschlichen Auge als besonders angenehm empfunden [1.2]. In Metallhalogenid-Entladungslampen wird ein kontinuierliches Spektrum durch die Kombination der Linienspektren verschiedener Elemente realisiert. Den Lanthaniden kommt dabei eine besondere Rolle zu, da sie Licht auf vielen, dicht beieinander liegenden Linien emittieren. Der für das menschliche Auge nicht sichtbare, infrarote Bereich nimmt hierbei nur einen kleinen Teil der Gesamtintensität ein [1.3]. Durch gezielte Kombination der Füllstoffe, insbesondere der Lanthaniden können einzelne Linien im Spektrum verstärkt werden, um der Lampe besondere Farbeigenschaften zu geben. So können durch Zugabe von Natrium und Thallium die Linien im gelb-orange bzw. grünen Spektralbereich verstärkt werden.

Die Einsatzgebiete von Metallhalogenid-Entladungslampen liegen in der Industrie-, der Frei- und Sportflächenbeleuchtung sowie zunehmend auch in der Innenbeleuchtung von Passagen, Galerien und Veranstaltungsräumen. Ein expandierender Einsatzbereich von Metallhalogenid-Entladungslampen niedrigerer Leistung ist die Akzentbeleuchtung von Verkaufsräumen und Schaufenstern aufgrund der hervorragenden Farbeigenschaften. Eine wirtschaftlich bedeutende Anwendung dieser Lampen ist der Einsatz in Autoscheinwerfern.

Durch den Einsatz von Metallhalogenid-Entladungslampen ist es möglich, Lichtquellen zu nutzen, die die Vorteile von Glühlampen mit ihrer als sehr natürlich empfundenen Lichtcharakteristik mit den wirtschaftlichen Vorteilen der Entladungslampen verbinden. Die zunehmende Miniaturisierung der Lampenbrenner, insbesondere beim Einsatz in Autoscheinwerfern, stellt höchste Ansprüche an die eingesetzten Werkstoffe, die Füllstoffe und die Fertigungstechnik dieser Lampen. Steigende Ansprüche an die Energieeffizienz verbunden mit den Eigenschaften hoher Lichtstärke und guter Farbeigenschaften, werden auch weiterhin zu einer Optimierung der Metallhalogenid-

Entladungslampen führen. Ein detailliertes Verständnis über die im Lampenbrenner ablaufenden chemischen Prozesse ist daher unerlässlich.

In den ersten Metallhalogenid-Entladungslampen kamen Quarzglasbrenner zum Einsatz. Die neueren Generationen arbeiten mit Entladungsgefäßen aus transluzentem Aluminiumoxid (PCA = *polycrystalline alumina*), das gegenüber dem Quarzglas zwei entscheidende Vorteile hat.

Zum einen können aufgrund der höheren thermischen Belastbarkeit des PCA höhere Betriebstemperaturen realisiert werden. Diese ist bei Quarzglasbrennern auf 1300 K begrenzt. Somit kann durch eine höhere Betriebstemperatur eine höhere Lichtausbeute und vor allem ein höherer Wirkungsgrad erreicht werden.

Quarzglas ist bei hohen Temperaturen durchlässig für Natrium, was zu einer Abnahme der Natriumkonzentration im Brennergefäß und somit zu einer Verschiebung des Spektrums in den blauen Spektralbereich.

PCA ist nicht durchlässig für Natrium, wodurch eine konstante Lichtausbeute und ein stabiles Spektrum während der gesamten Lebensdauer der Lampe gewährleistet sind.

Brennergefäße aus PCA haben aber den Nachteil, dass sie bei hohen Temperaturen durchlässig für Sauerstoff werden. Dies kann zur Reaktion des Sauerstoffs mit den eingefüllten Salzen unter Bildung fester Oxide führen. Ferner sind sie fertigungstechnisch schwieriger herzustellen.

Die Funktionsweise einer Metallhalogenidentladungslampe mit einem keramischen Entladungsgefäß aus PCA (*polycrystalline alumina*) wird schematisch in Abbildung 1.1 dargestellt. An den beiden Enden des zylindrischen Brenners befinden sich zwei Wolframelektroden. Zwischen diesen kommt es beim Anlegen der Spannung zur Entladung, wobei die Spitzen der Wolframelektroden im Betrieb eine Temperatur von 2800-3000 K erreichen können, also knapp unterhalb der Schmelztemperatur von Wolfram ( $T_s=3270$  K). Die typische Temperaturverteilung in der Entladungszone und entlang der Brennerwand eines 35 W PCA-Brenners unter Betriebsbedingungen kann der Abbildung 1.1 entnommen werden. Während die heißeste Stelle im Inneren des Lichtbogens etwa 4300 K erreicht, beträgt die maximale Wandtemperatur etwa 1380 K. Aufgrund der zylindrischen Symmetrie des Entladungsgefäßes ergibt sich ein thermischer Gradient entlang der Brennerwand zwischen 1300 und 1380 K. Das

Entladungsgefäß beinhaltet die Metallhalogenide, die für die Farbeigenschaften des Lichtbogens verantwortlich sind. Als weiterer Füllstoff dient Quecksilber zum Zünden und Konstanthalten des Lichtbogens. Als Edelgase werden Argon, Krypton und Xenon eingesetzt [1.4]. Die Metallhalogenide bilden unter Betriebsbedingungen eine homogene Salzschnmelze, über der sich ein Gleichgewichtsdampfdruck einstellt. Dabei befindet sich die schmelzflüssige Phase an der kältesten Stelle des Entladungsgefäßes. Aufgrund von Diffusions- und Konvektionsvorgängen werden die Halogenide in die Entladungszone zwischen den Elektroden transportiert, wo sie im Lichtbogen dissoziieren. Sie werden ionisiert, atomisiert und zum Leuchten angeregt. Somit befinden sie sich im Zustand eines Plasmas [1.3]. Dabei entwickeln gerade die Lanthaniden ein sehr lichtstarkes und linienreiches Emissionsspektrum im sichtbaren Bereich [1.3]. Nach Verlassen des Lichtbogens rekombinieren die Metallatome mit den ebenfalls ionisierten Halogenen zu Metallhalogeniden und kondensieren an der kältesten Stelle, von der sie wieder in den Lichtbogen getragen werden. Dieser in sich geschlossene Kreisprozess gewährleistet einen dauerhaften und zuverlässigen Betrieb der Metallhalogenidlampen [1.5].

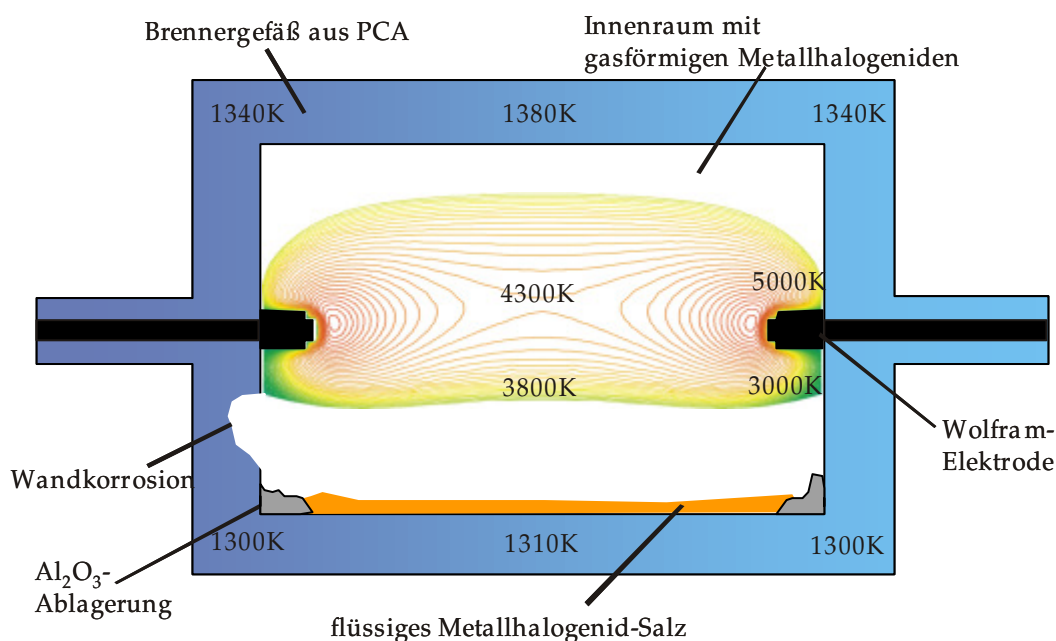


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung eines 35 W-Brenners einer Metallhalogenid-Entladungslampe mit Temperaturverteilung

Während des Betriebes einer Metallhalogenid-Entladungslampe werden sowohl das Entladungsgefäß als auch die Elektroden hohen thermischen Belastungen ausgesetzt.

Der Gesamtgasdruck der Füllstoffe kann je nach Zusammensetzung bis zu 30 bar betragen. Neben den thermischen und mechanischen Belastungen kommt es, wieder in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Füllstoffe, zur chemischen Reaktion mit dem keramischen Wandmaterial des Entladungsgefäßes. Durch den hohen Temperaturgradienten im Brennergefäß laufen chemische Transportprozesse von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entlang der Brennerwand ab. Nach van Erk [1.6] stellen der chemische Transport von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und die damit einhergehende Abnahme der Wandstärke bis hin zur Leckbildung einen häufigen Versagensgrund der Lampen dar.

Die für die Lichteigenschaften so vorteilhaften Lanthaniden bilden aggressive Schmelzen [1.7]. Diese können im Zusammenspiel mit Natrium den Transport von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bewerkstelligen. Als sehr kritisch wird ebenfalls die Bildung von festen Korrosionsphasen im Brennergefäß gesehen. Silikate und Aluminate der Lanthaniden konnten von Karwath [1.8] und Markus [1.9] nach Auslagerungsexperimenten in Quarzglas- bzw. PCA-Ampullen beobachtet werden. Wenn Dysprosium als Füllstoff für PCA-Ampullen verwendet wird, können die Korrosionsphasen  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{DyAlO}_3$  und  $\text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  auftreten. Durch die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten dieser Phasen treten bei Temperaturwechselbelastungen zusätzlich mechanische Spannungen auf. Außerdem verändert sich die Symmetrie im Innern des Brenners und hat dadurch Einfluss auf den Farbort und somit auch auf die Farbstabilität.

Um den Transport von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entlang der Brennerwand zu verstehen, müssen sowohl die Vorgänge in der Gasphase als auch die in der Schmelze betrachtet werden. In der Vergangenheit wurden Verdampfungsuntersuchungen mit Hilfe der Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie durchgeführt, um die Zusammenhänge in der Gasphase aufzuklären. Dadurch konnten Al-haltige Korrosionsspezies identifiziert werden, die durch die Reaktion der Füllstoffe mit der PCA-Brennerwand entstehen. Durch Experimente mit PCA-Ampullen, die mit lampenrelevanten Füllstoffen ausgelagert wurden, konnte Markus [1.9] zeigen, dass die Gasphase allein keinen nennenswerten korrosiven Angriff bewirkt. Daraus konnte geschlossen werden, dass der Metallhalogenidschmelze bei der Korrosion eine tragende Rolle zukommt. Um den Einfluss der Schmelze verstehen zu können, haben sich Auslagerungsexperimente bewährt. Es sollte geklärt werden, inwieweit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in den Metallhalogenidschmelzen löslich ist.

Zur Verbesserung der Lampeneigenschaften wie Lebensdauer, Leuchtstärke und Effizienz ist es das Ziel der Lampenindustrie, die Abläufe in einer Lampe modellmäßig zu beschreiben, um mit Hilfe von computergestützten Modellrechnungen Aussagen über die zu erwartenden Eigenschaften zu machen.

Die sinnvolle Modellierung der chemischen Vorgänge in einer Metallhalogenid-Entladungslampe erfordert die genaue Kenntnis der Gasphasenspezies und deren thermochemische Daten, der Transporteigenschaften der Metallhalogenidschmelze sowie der spektrometrischen Eigenschaften.

## **2. Aufgabenstellung und Ziele der Arbeit**

Das Ziel dieser Arbeit soll es sein, die in Metallhalogenid-Entladungslampen mit keramischen Brennern (PCA) ablaufenden Korrosionsprozesse aufzuklären. Hierbei liegt besonderes Augenmerk auf der mit der Gasphase im Gleichgewicht stehenden Metallhalogenidschmelze. Die Zusammensetzungen der im Brenner befindlichen Füllstoffe sind in handelsüblichen Lampen recht komplex. Typische Lampenzusammensetzungen sind z.B. NaI/TlI/InI/Hg, ScI<sub>3</sub>/NaI/Hg, DyI<sub>3</sub>/TlI/Hg und SnI<sub>2</sub>/Hg [2.1]. Zur Aufklärung des Einflusses unterschiedlicher chemischer Komponenten auf die Korrosion von PCA werden die komplexen Lampenfüllungen auf ihre charakteristischen quasibinären Randsysteme beschränkt, um eine systematische Untersuchung zu gewährleisten.

Zunächst soll geprüft werden, inwieweit das Material der Brennerwand Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in den Metallhalogenidschmelzen löslich ist. Markus [1.9] konnte nach Auslagerung von PCA-Ampullen mit NaI-DyI<sub>3</sub>-Mischungen Al-Gehalte in den Salzen nachweisen. Entsprechend werden die quasibinären Randsysteme auf die Annahme hin überprüft, nach der die Korrosion und der Transport von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> über die Schmelzphase eine Funktion der Löslichkeit von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei unterschiedlichen Temperaturen ist. Hierzu dienen isotherme Auslagerungsexperimente, die bei Temperaturen durchgeführt werden, wie sie bei Betriebsbedingungen einer Lampe an der Brennerinnenwand gemessen werden. Die in PCA-Brenner eingefüllten Salze werden nach der Auslagerung über unterschiedliche Zeiträume chemisch analysiert. Dadurch können Löslichkeitsdaten für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> des Gesamtsystems (Schmelze und kondensierte Gasphase) ermittelt werden. Des Weiteren dienen Langzeitexperimente in einem exakt definierten

thermischen Gradienten dazu, den Einfluss von Temperaturunterschieden auf den chemischen Transport zu klären. Mit Hilfe dieser Gradientenexperimente können einzelne Korrosionsprozesse detaillierter erkannt und betrachtet werden.

Neben der chemischen Analyse dienen rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen zur Aufklärung des Korrosionsangriffes und der Bildung fester Korrosionsphasen. Ergänzend zu den experimentellen Daten sollen Modellrechnungen sowohl für die isothermen als auch für die Auslagerungsversuche im thermischen Gradienten durchgeführt werden, die zu einem besseren Verständnis der in der Gasphase ablaufenden Reaktionen beitragen.

Die Reaktionen der Metallhalogenidschmelzen mit dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Wandmaterial führen in Lampenbrennern zur Bildung von festen Korrosionsphasen. Diese sind in der Regel aufgrund ihrer hohen thermodynamischen Stabilität Aluminate der Seltenen Erden. In der Literatur finden sich nur wenige und teilweise recht differierende thermodynamische Daten zu den Korrosionsphasen  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{DyAlO}_3$  und  $\text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  im binären System  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Dy}_2\text{O}_3$ , welche durch  $\text{DyI}_3$ -haltige Lampenmischungen gebildet werden können. Modellrechnungen zur Entstehung der Dy-Aluminate in Entladungsgefäßen kommen zu einem anderen Ergebnis als die Beobachtungen in Lampenbrennern.

Daher sollen mittels der Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie die thermodynamischen Daten der Dy-Aluminate neu bestimmt werden. Nach Identifizierung der Gasphasenspezies werden diese über einen möglichst großen Temperaturbereich gemessen und deren Partialdrücke bestimmt. Aus den ermittelten Intensitäten bzw. Partialdrücken über den Zwei-Phasenräumen und den reinen Substanzen können chemische Aktivitäten der Endglieder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  berechnet werden. Aus diesen wiederum werden die freien Bildungsenthalpien der drei Dy-Aluminate bestimmt. Durch die Ermittlung der Aktivitäten und freien Bildungsenthalpien kann auch das Phasendiagramm mit Hilfe geeigneter Programme [2.2] genauer berechnet werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten thermodynamischen Daten sollen in die vorhandenen Datenbanken implementiert werden und stehen somit Modellrechnungen zum chemischen Transport und zur Lampenchemie zur Verfügung.



### 3. Grundlagen

#### 3.1 Untersuchungen zur Korrosion von $\text{Al}_2\text{O}_3$ durch Metallhalogenidschmelzen

##### 3.1.1 Korrosion in keramischen Lampenbrennern

Wie bereits in Kap.1 erläutert wurde, kommt es sowohl in Quarzglasbrennern als auch in keramischen Entladungsgefäßen zur Korrosion. Die Lebenserwartung einer heutigen CDM-Lampe (Ceramic Discharge Metalhalide) beträgt zwischen 12000 und 14000 Stunden. Die Korrosion der Brennergefäßwand, als häufiger Grund des Versagens einer CDM-Lampe [1.6], wird durch Abbildung 3.1 verdeutlicht. Die Abbildung zeigt einen PCA-Brenner nach 9000 Stunden Brenndauer.

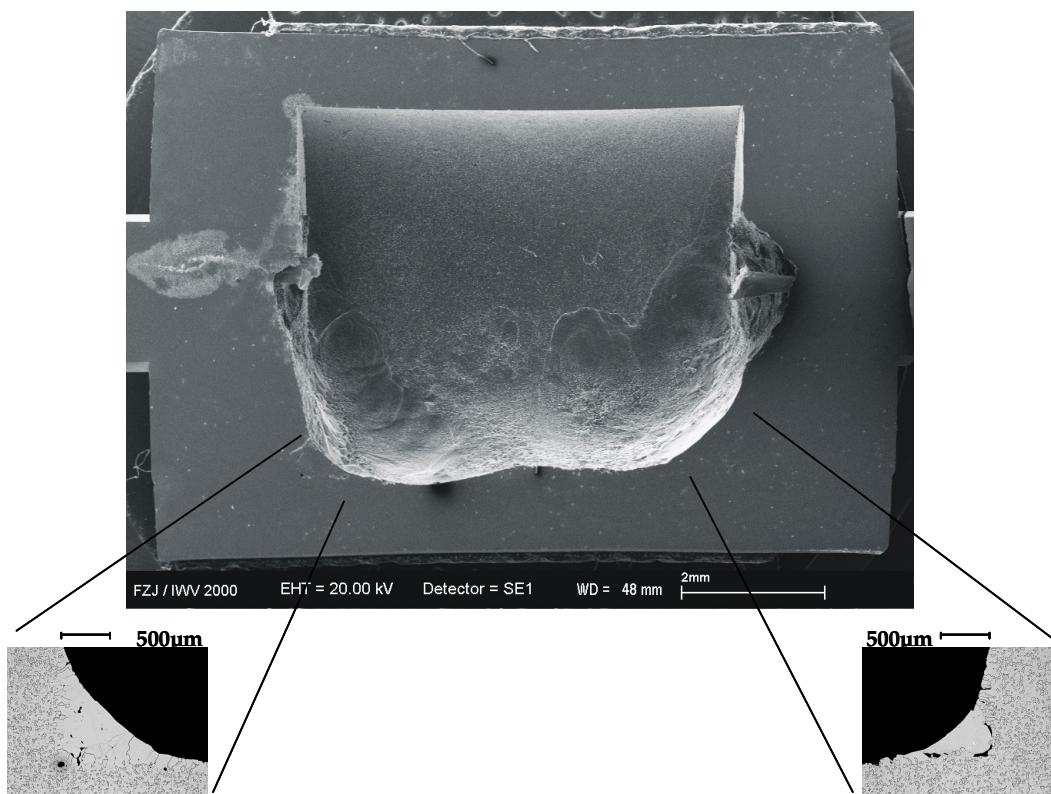


Abbildung 3.1: Querschnitt eines PCA-Lampenbrenners nach 9000 h Brenndauer.

Im Querschnitt wird deutlich, dass der korrosive Angriff insbesondere an den Durchführungen der Elektroden sowie im Bereich der Position des Schmelzreservoirs unter Betriebsbedingungen stattfindet. Die zwei vergrößerten Ausschnitte in Abbildung 3.1 zeigen die Ecken des Brenngefäßes. Diese stellen unter Betriebsbedingungen die

kältesten Orte im Brenngefäß dar. An diesen Stellen kommt es zur Ablagerung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Die Beobachtung, dass sich Korrosion dort vollzieht, wo sich unter Lampenbedingungen die Schmelze befindet, zeigt wie wichtig es ist, neben der Gasphasenkorrosion auch den Einfluss der Schmelze aufzuklären.

Erste Auslagerungsexperimente von lampenrelevanten Schmelzen in keramischen Brennern führte Markus [1.9] im quasibinären System  $\text{NaI-DyI}_3$  durch. Dort konnte gezeigt werden, dass sich ein nennenswerter korrosiver Angriff nur in Anwesenheit einer Schmelze vollzieht. Durch Experimente, bei denen die Füllstoffe so dosiert wurden, dass nur eine Gasphase ohne korrespondierende Schmelze vorlag, konnte Markus [1.9] mit äquivalenten Mischungen keine nennenswerte Korrosion beobachten.

Mit der vorliegenden Arbeit soll die Rolle der Schmelze beim korrosiven Angriff beleuchtet werden. Mit dem korrosiven Angriff einer Schmelze sollte eine Löslichkeit des Wandmaterials  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in den jeweiligen Salzmischungen einhergehen, die abhängig von der Temperatur sein muss. Es konnte beobachtet werden, dass der herrschende Temperaturgradient in einem Lampenbrenner einen Transport des PCA von der heißen zur kalten Stelle induzieren kann.

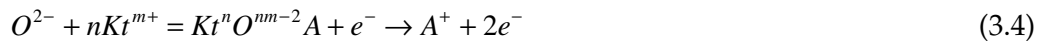
### 3.1.2 Einsatzgebiete von Salzschnmelzen

Salzschnmelzen haben eine Reihe von Eigenschaften, die sie für den Einsatz in Industrie und Forschung sehr interessant machen. Sie werden eingesetzt als Flussmittel beim Schweißen und Löten, bei der thermochemischen Reinigung von Bauteilen, als Wärmespeicher und zur Wärmeübertragung sowie bei der Härtung von Metallen. Einige Salzschnmelzen sind besonders gut dazu geeignet Oxide zu lösen. Diese Eigenschaft, die sich in Lampenbrennern als Problem darstellt, wird in vielen Bereichen der Industrie ausgenutzt. Das bekannteste Beispiel hierfür ist der Hall-Herault-Prozess. Hierbei wird die Löslichkeit von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in kryolithischen ( $\text{NaAlF}_4\text{-NaF}$ ) Schnmelzen zur Gewinnung von metallischem Aluminium genutzt. Einen guten Überblick über die Bedeutung und die Einsatzbereiche von Salzschnmelzen gibt Referenz [3.1].

### 3.1.3 Löslichkeit von Oxiden in Salzschnmelzen

Aufgrund der in Abschnitt 3.3.2 erläuterten technologischen Bedeutung von Salzschnmelzen wurde die Löslichkeit von Metalloxiden in ionischen Schnmelzen in der Vergangenheit intensiv untersucht. Einen Überblick über Löslichkeitsuntersuchungen in verschiedenen Salzsystemen gibt Cherginets [3.2] sowie Tabelle [3.1].

Der Prozess der Auflösung eines Metalloxides in einer ionischen Schnmelze wird begleitet von Wechselwirkungen zwischen den Ionen der gelösten Substanz und denen der Schnmelze. Nach Cherginets [3.2] lassen sich für eine gesättigte Schnmelze folgende Gleichgewichte aufstellen:



Hierbei bezeichnet Me das Kation des gelösten Metalloxides (hier zweiwertig), l flüssig, s fest,  $Kt^{m+}$  das Kation der Schnmelze und  $X^{k-}$  das Schnmelzanion.

Da angenommen werden kann, dass die Reaktionen 3.3 (Komplexbildung der Metallkationen mit den Schnmelzanionen) und 3.4 (Wechselwirkung der Schnmelzkationen mit  $O^{2-}$ ) voneinander abhängig sind, wird die Löslichkeit des Oxides nur von den Reaktionen 3.1 und 3.2 bestimmt. So lässt sich für die Auflösung des Oxides in der Schnmelze folgendes Gleichgewicht formulieren:

$$K_{MeO} = \frac{a_{Me^{2+}} \cdot a_{O^{2-}}}{a_{MeO}} \approx \frac{m_{Me^{2+}} \cdot m_{O^{2-}}}{m_{MeO}} \quad (3.5)$$

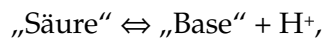
Die Konstante K kann auch als Maß für die sauren Eigenschaften des Kations  $Me^{2+}$  angesehen werden, wenn es sich bei 3.2 um eine homogene Reaktion handelt. Insofern kann die Auflösung eines Oxides auch als Säure-Base-Reaktion in Sinne von Lux (vergl. Abschnitt 3.3.4) betrachtet werden.

### 3.1.4 Lux-Säure-Base-Konzept

Das Lux-Säure-Base-Konzept geht auf die Arbeit von Hermann Lux [3.3] zurück. Lux untersuchte die Löslichkeit von  $Na_2O$  im System  $Na_2SO_4$ - $K_2SO_4$  und maß die

Potentialdifferenz in der Schmelze, um die Konzentration an  $O^{2-}$ -Ionen zu ermitteln. Dabei stellte er folgende theoretische Überlegungen an:

In oxydischen Schmelzen übernimmt das  $O^{2-}$ -Ion die Rolle, welche dem  $H^+$ -Ion in wässriger Lösung zukommt. Entsprechend der Definition von Säure und Base in wässriger Lösung, die lautet:



ist für den oxydischen Schmelzfluss zu definieren:



In dem von Lux [3.3] untersuchten System ist daher  $Na_2O$  eine Base, die durch Abspaltung von  $O^{2-}$  in die Säure  $Na^+$  übergeht. Dieser Vorgang kann stufenweise verlaufen. Entsprechend dem Säure-Base-Konzept für wässrige Lösungen ist eine Säure stark, wenn ihre korrespondierende Base schwach ist, und umgekehrt. Das Konzept wird bei der Betrachtung von Oxidlöslichkeiten in Salzschnmelzen entsprechender Systeme oft angewendet.

In der Praxis haben sich zwei Methoden zur Bestimmung der Löslichkeit bewährt:

#### 3.1.4.1 *isothermal saturation method*

Die Methode der isothermen Sättigung wurde modifiziert auch in der vorliegenden Arbeit angewendet. Bei dieser Methode wird das zu untersuchende Oxid als Sinterkörper in die Schmelze gebracht. Während des Experiments werden in definierten Zeitintervallen geringe Anteile der Schmelze entnommen und auf den Gehalt des Oxidkations hin analysiert. Alternativ wird die Schmelze zunächst auf die gewünschte Temperatur gebracht, um dann bekannte Mengen des Oxides einzubringen und potentiometrisch den  $O^{2-}$ -Gehalt zu messen. Die Methode liefert Daten zur Gesamtlöslichkeit des Oxides in der Schmelze. Für die vorliegende Arbeit wurde  $Al_2O_3$  als das zu untersuchende Oxid in Form der PCA-Ampulle der Schmelze zur Verfügung gestellt. Dadurch konnten zeitgleich die Gesamtlöslichkeiten ermittelt und Korrosionsprozesse beobachtet werden, ohne sich zu weit von realen Lampenbedingungen zu entfernen.

Cherginets [3.2] weist bei der Beschreibung der Untersuchungsmethoden auf den Zusammenhang hin, der sich aus der Ostwald-Freundlich-Gleichung [3.6] für einfach dissoziierende Oxide  $\text{MeO}$ , ergibt.

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{s_1}{s_2} = \frac{RT}{M} \ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{\sigma}{d} \left( \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) \quad (3.6)$$

Dabei steht  $s_1$  und  $s_2$  für die Löslichkeit von Kristallen mit dem Radius  $r_1$  und  $r_2$ ,  $P_1, P_2$  für die entsprechenden Löslichkeitsprodukte,  $M$  für das Molekulargewicht,  $\sigma$  für die Oberflächenenergie und  $d$  für die Dichte. Das Löslichkeitsprodukt ist definiert durch Gleichung [3.7]

$$P_{\text{MeO}} = a_{\text{Me}^{2+}} a_{\text{O}^{2-}} \approx m_{\text{Me}^{2+}} m_{\text{O}^{2-}} \quad (3.7)$$

Demnach beschreibt die Ostwald-Freundlich-Gleichung die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Größe der Partikel des Oxides. Durch die Wahl von Lampenbrennern als Auslagerungsampullen in der hier vorliegenden Arbeit werden auch im Hinblick auf Gleichung [3.6] die realen Lampenbedingungen simuliert.

#### 3.1.4.2 potentiometric titration

Die Methode der potentiometrischen Titration hat gegenüber der ersten Methode den Vorteil, dass durch sie nicht nur Löslichkeiten sondern auch Dissoziationskonstanten bestimmt werden können. Eine Schmelze wird auf die gewünschte Temperatur gebracht. Das Oxid, dessen Löslichkeit untersucht werden soll, wird zunächst gar nicht in die Schmelze eingebracht. Stattdessen erfolgt eine Titration mit einer starken Base z.B.  $\text{Na}_2\text{O}$ . Diese dissoziiert in der Schmelze und verursacht durch Abspaltung von  $\text{O}^{2-}$  die Ausfällung der zu untersuchenden schwächeren Base (Oxid). Das Kation des zu untersuchenden Oxides wird also bereits in Form eines Salzes als Komponente der Schmelze hinzugefügt. Dies soll am Beispiel des Systems  $\text{KCl-LiCl}$  erläutert werden. Zu einer Schmelze von  $\text{KCl-LiCl}$  wird solange  $\text{Na}_2\text{O}$  hinzugefügt bis  $\text{Li}_2\text{O}$  ausfällt. Es wird also nicht die Löslichkeit von  $\text{Na}_2\text{O}$ , sondern die Löslichkeit des  $\text{Li}_2\text{O}$  untersucht. Die Messung der  $\text{O}^{2-}$ -Konzentration erfolgt *in situ* mit verschiedenen Sauerstoffsonden. Ein Nachteil dieser Methode ist, dass durch die Titration der Schmelze mit einem Oxid das System um eine Komponente erweitert wird.

Die beiden erläuterten Methoden wurden in den meisten Fällen zur Untersuchung von Oxidlöslichkeiten in Chloridschmelzen angewendet. Chloridschmelzen haben den Vorteil, dass sie relativ preiswert sind und somit in größeren Mengen eingesetzt werden können. Außerdem haben sie einen niedrigen Dampfdruck bei den betrachteten Temperaturen ( $<1000^{\circ}\text{C}$ ). Bei den zu dieser Arbeit durchgeführten Auslagerungsexperimenten wurden auf die Messung der  $\text{O}^2$ -Konzentration verzichtet. Einige Vorversuche zeigten, dass bei einem Gesamtdruck von 40 bar über einer äquimolaren Mischung  $\text{NaI-DyI}_3$ , die gesamte Salzmenge entlang einer eingebrachten Sauerstoffsonde entwich.

Für detaillierte Informationen zu den beiden Methoden und den untersuchten Systemen sei auf die Referenzen in Tabelle [3.1] hingewiesen.

Aufgelistet sind auch Untersuchungen, die sich mit der Struktur der gesättigten Lösungen befassen [3.11, 3.12].

Tabelle 3.1: Überblick zu bearbeiteten Systemen in der Literatur

Referenz	Systeme	Oxide	Methode <sup>a</sup> Sonstiges
[3.2]	Literaturdaten		Gleichgewichte Methodenbeschreibung
[3.3]	$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$	$\text{Na}_2\text{O}$ , $\text{Na}_2\text{O}_2$ , $\text{Na}_2\text{CO}_3$	p.t. Lux-Konzept
[3.4]	$\text{NaCl-KCl}$	$\text{Li}_2\text{O}$	i.s.
[3.5]	$\text{KCl-NaCl}$	Metalloxide	p.t.
[3.6]	Alkalichloride	Metalloxide	p.t.
[3.7]	$\text{CdCl-KCl-NaCl}$	Metalloxide	p.t.
[3.8]	$\text{MeCl}_2$	KOH Titration	p.t.
[3.9]	$\text{SrCl}_2\text{-KCl-NaCl}$	$\text{MgO}$ , $\text{NiO}$ , $\text{CoO}$ , $\text{MnO}$ , $\text{ZnO}$ , $\text{CdO}$	p.t.
[3.10]	Alkalichloride	Erdalkalioxide	p.t.
[3.11]	$\text{Na}_3\text{AlF}_6$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Gewichtsverlust Eines Sinterkörpers
[3.12]	$\text{NaF-AlF}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Strukturuntersuchung
[3.13]	$\text{NaAlCl}_4$	$\text{O}^{2-}$ in Form von $\text{Ba(OH)}_2$	p.t.

<sup>a</sup> p.t. = Potentiometrische Titration; i.s. Isotherme Sättigung

### 3.1.5 Struktur von ionischen Schmelzen

Zur Struktur von ionischen Schmelzen soll auf einige Arbeiten in der Literatur hingewiesen werden [3.14, 3.15, 3.16]. In den Arbeiten von Hutchinson [3.14], Pavlatou [3.15] und Papatheodorou [3.16] sowie den darin zitierten Publikationen wurden Modellrechnungen und experimentelle Daten zur Raman-Spektroskopie genutzt, um die Struktur von Salzschnmelzen bestehend aus Metall- und Alkalihalogeniden aufzuklären.

Die Struktur einer Schmelze aus reinem  $\text{LnX}_3$  (Ln: Seltenerdmetall, X: Halogen) besteht aus einem dreidimensionalen Netzwerk verzerrter  $\text{LnX}_6$ -Oktaedern. Alkalihalogenide haben sich solch einer Schmelze die Rolle eines Netzwerkbrechers. In einer Schmelze der Zusammensetzung YX (Y: Alkali-Metall, X: Halogen) liegen neben  $\text{LnX}_6^{3-}$  Anionen zusätzlich  $\text{Y}^+$  und  $\text{X}^-$ -Ionen vor.

Zur Struktur von Salzschnmelzen, in denen Oxide gelöst wurden, liegen überwiegend Raman-Spektroskopische Daten zum System  $\text{NaF-NaAlF}_4$  vor. Durch die quantitative Raman-Spektroskopie konnten die Anteile der einzelnen Spezies gemessen werden. Dabei zeigt sich, dass die Lösung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in kryolithischen Schmelzen unter Bildung zahlreicher Komplexe erfolgt ( $\text{Al}_2\text{OF}_2^{2-}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_6^{4-}$ ,  $\text{Al}_2\text{OF}_{10}^{6-}$ ). Die Konzentration der einzelnen Komplexe hängt auch von der Zusammensetzung der Schmelze ab [3.12]

### 3.1.6 Auflösung und Ätzung von Kristallen

Die Auflösung eines Kristalls kann als der reziproke Vorgang zum Kristallwachstum aufgefasst werden. So ist wie beim Kristallwachstum auch beim Abbau mit der Ausbildung von glatten Kristallflächen zu rechnen. Die Flächen, die beim Kristallwachstum die größte Verschiebungsgeschwindigkeit in Richtung ihrer Flächennormalen aufweisen, werden im umgekehrten Fall am schnellsten abgebaut. Bei einem Realkristall ist der modellmäßige Auflösungsvorgang starken Störungen unterworfen, indem der Abbau bevorzugt an Subkorngrenzen, Domänengrenzen, Punktdefektclustern und Ausscheidungen angreift. Hierbei kommt es oft zum Auftreten von Ätzgruben (*etch pits*). Sie sind an morphologisch wichtige Flächen gebunden und spiegeln die Symmetrie der Kristallflächen wieder. Ätzgruben werden in der präparativen Praxis durch konzentrierte oder verdünnte Säuren und Laugen, aber auch

durch neutrale wässrige und organische Lösungen sowie Schmelzen erzeugt [3.17].  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in der Korund-Struktur ist trigonal. Entsprechend treten auf den Flächen trigonale Ätzgruben auf.

In einer Keramik wie dem PCA bilden die  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – Kristalle eine Matrix, in der einige Fremdphasen in Form von Sinteradditiven vorliegen. Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – Kristalle zeigen dabei keine bevorzugte Orientierung. Dementsprechend zeigt die Oberfläche der Keramik eine statistische Verteilung aller möglichen Kristallflächen und damit Verschiebungsgeschwindigkeiten dieser Flächen. Der Angriff eines korrosiven Stoffes wirkt sich demnach unterschiedlich stark auf die einzelnen Kristallindividuen aus.

### 3.1.7 Chemischer Transport

Chemische Transportreaktionen sind dadurch gekennzeichnet, dass sich ein fester oder flüssiger Stoff  $A$  mit Gasen unter Bildung von nur gasförmigen Reaktionsprodukten umsetzt und anschließend an anderen Stellen des Systems Rückreaktionen unter Abscheidung von  $A$  stattfinden.



Der Transportmechanismus entspricht dem einer Destillation. Der Bodenkörper  $A$  besitzt bei den anliegenden Temperaturbedingungen keinen hohen Dampfdruck. Der Bodenkörper wird chemisch transportiert. Voraussetzung für den chemischen Transport ist die Reversibilität der heterogenen Reaktion und das Vorliegen eines Konzentrationsgefälles in der Gasphase. Das Konzentrationsgefälle kann sich durch Temperaturunterschiede, Änderungen der Druckverhältnisse oder durch Differenzen in der freien Bildungsenthalpie zweier Bodenkörper einstellen.

Für die Beschreibung des chemischen Transportes wurden einige Konventionen getroffen [3.18]:

Die Reaktionsgleichungen werden stets so geschrieben, dass der zu transportierende Bodenkörper auf der linken Seite steht. Dies ist für thermodynamische Überlegungen wichtig. Von den beiden Symbolen  $T_1$  und  $T_2$  bezeichnet  $T_2$  immer die höhere Temperatur. Die Richtung des Bodenkörpertransportes im Temperaturgefälle kennzeichnet ein Pfeil. So beschreibt die Schreibweise  $T_1 \Rightarrow T_2$  einen Transport von der kalten zur heißen Seite.



Es können grundsätzlich zwei Arten der Gasbewegung unterschieden werden wie in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt. Die Gasbewegung durch reine Diffusion, ohne einen thermischen Gradienten ist relativ gering. Entsprechendes gilt für die Transportrate. Lässt man einen Temperaturgradienten auf das System einwirken, so überlagert eine Konvektion die bisher allein wirkende Diffusion, was zu einer erheblichen Erhöhung der Transportrate führt. Der Transportvorgang kann in mehrere Einzelschritte zerlegt werden, nämlich in die heterogene Reaktion am Ausgangsbodenkörper (Raum I), die Gasbewegung und die heterogene Rückreaktion am Ort der Bodenkörperabscheidung (Raum II). Somit werden heterogene Reaktion und Rückreaktion unabhängig von der Gasbewegung betrachtet.

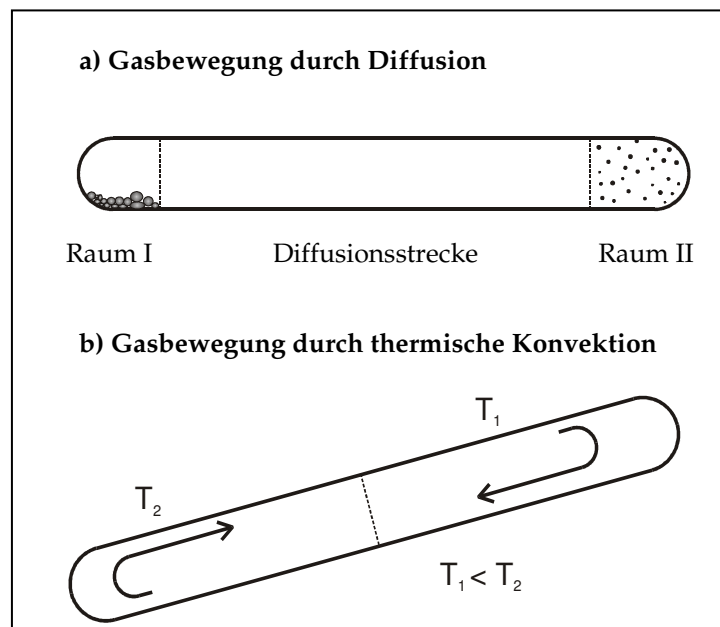


Abbildung 3.2: Gasbewegung durch a) Diffusion und b) Konvektion

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt hängt vom Gesamtdruck im System ab. Bei sehr kleinen Gesamtdrücken erreicht die mittlere freie Weglänge der Moleküle einen Wert, der den Apparatedimensionen gleichkommt oder sie noch übertrifft. Hierbei kommt es kaum noch zu Kollisionen zwischen den Molekülen. Es breitet sich eine Molekularströmung aus.

Bei höheren Gesamtdrücken oberhalb  $10^{-3}$  bar wird die Gasbewegung im Wesentlichen durch die Diffusion bestimmt. Bei einem konstanten Konzentrationsgefälle nimmt die

Diffusion mit zunehmendem Gesamtdruck ab, da es immer häufiger zu Zusammenstößen von Gasmolekülen kommt. Wird der Druck weiter erhöht ( $10^{-3} \text{ bar} < p < 3 \text{ bar}$ ), gewinnt neben der Diffusion die thermische Konvektion an Bedeutung. Bei den meisten Transportexperimenten stellt die Gasbewegung den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. Das bedeutet, dass sich am Ausgangsbodenkörper ebenso wie am abgeschiedenen Bodenkörper ein lokales Reaktionsgleichgewicht einstellt.

Neben dem Vorhandensein einer Gasbewegung ist es für den Bodenkörpertransport erforderlich, dass sich die Gaszusammensetzung am Ausgangsbodenkörper von der am Endbodenkörper unterscheidet.

Aus der Gasbewegung und der Partialdruckdifferenz  $\Delta p$  zwischen Ausgangs- und Endbodenkörper ergibt sich die transportierte Menge. Bei einem Vergleich verschiedener heterogener Reaktionen wird deutlich, dass die Partialdruckdifferenz stark variieren kann, während die Gasbewegung weit weniger variabel ist. Daher kommt der Größe  $\Delta p$  bei der Beurteilung der Transporteigenschaften eine zentrale Bedeutung zu. Ist die Partialdruckdifferenz ausreichend, so findet in der Regel auch ein Transport statt. Wird der Transport als Gasbewegung zwischen Gleichgewichtsräumen aufgefasst, stellt  $\Delta p$  die Differenz der Gleichgewichtsdrücke dar, die ihrerseits auf die thermodynamischen Grundgrößen zurückgeführt werden können. Mit Hilfe von Rechenprogrammen können aus den thermodynamischen Grunddaten Gleichgewichtspartialdrücke berechnet werden. Aus diesen kann wiederum  $\Delta p$  ermittelt werden.

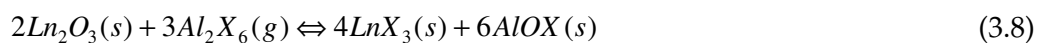
Um einen chemischen Transport vorherzusagen bzw. nachvollziehen zu können, sind die folgenden Regeln als Grundlage für Modellrechnungen hilfreich:

1. Eine Reaktion kann nur transportieren, wenn auf einer Seite der Reaktionsgleichung kein Bodenkörper auftritt.
2. Das Vorzeichen von  $\Delta H^0$  bestimmt die Transportrichtung. Exotherme Reaktionen ( $\Delta_r H_T^0 < 0$ ) transportieren von  $T_1 \Rightarrow T_2$  und endotherme ( $\Delta_r H_T^0 > 0$ ) von  $T_2 \Rightarrow T_1$  ( $T_1 < T_2$ ).

3. Bei hinreichend von Null verschiedenen  $\Delta_r S_T^0$ -Werten ist ein signifikanter Transport nur möglich, wenn  $\Delta_r H_T^0$  und  $\Delta_r S_T^0$  das gleiche Vorzeichen haben. Die Transportmenge steigt, wenn  $\log(K_p)$  in der Nähe von Null liegt.
4. Die Veränderung von  $\log(k_p)$  durch Variation der Temperaturen kann den Transportanteil und die Transportrichtung erheblich beeinflussen.

Über die Untersuchungen zum chemischen Transport von Metallhalogeniden geben Gruehn und Glaum [3.19] einen umfassenden Überblick. Sie nennen zahlreiche Fälle, in denen die hohe Flüchtigkeit eines Gaskomplexes genutzt wird, um bei moderaten Temperaturen einen Transport zu ermöglichen. Dabei werden als „Komplexbildner“ hauptsächlich  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  und  $\text{GaCl}_3$  eingesetzt. Nach [3.19] können Trihalogenide nicht zur Bildung von Gaskomplexen eingesetzt werden, wenn Oxide (Ausgangsbodenkörper) transportiert werden sollen, da aufgrund der thermodynamischen Stabilität der entsprechenden Oxide, insbesondere der von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , das Trihalogenid vollständig verbraucht würde. Nutzen könne man dieses Reaktionsverhalten, wenn die Halogenisierung von Seltenerdoxiden und zugleich die Abtrennung des entstehenden Seltenerdhalogenides  $\text{LnX}_3$  ( $\text{Ln}=\text{La-Nd, Sm-Tb}$ ;  $\text{X}=\text{Cl, Br}$ ) in Form eines geeigneten Gaskomplexes angestrebt wird.

Die Abtrennung der Seltenerdhalogenide kann schließlich durch im Überschuss zugesetztem  $\text{AlX}_3$  erreicht werden. So können für diesen Prozess folgende Reaktionsgleichungen aufgestellt werden:



### 3.1.8 Transport über eine Schmelze

In den meisten Fällen steigt die Löslichkeit eines Stoffes A in einem Lösungsmittel B bei höheren Temperaturen an. Wirkt auf das System ein thermischer Gradient, so sollte sich ausgehend von den Betrachtungen in Kap. 3.3.7 eine Differenz in der Löslichkeit in beiden Reaktionsräumen einstellen. Dadurch bildet sich ein Konzentrationsgradient aus. Die Schmelze ist bestrebt durch Diffusion und Konvektion diesen Gradienten

auszugleichen, was einem Transport gleichkommt. Somit kann der Konzentrationsgradient als treibende Kraft für einen Transport durch eine Schmelze angesehen werden.

Beim Transport von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in einer Ampulle aus PCA, wie sie in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden, muss berücksichtigt werden, dass bereits eine Matrix aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zur Verfügung steht. Bei einer normalen Kristallisation muss zunächst die Energie zur Keimbildung aufgebracht werden. Diese setzt sich zusammen aus

$$\Delta G_K = \Delta G_V + \Delta G_\sigma + \Delta G_e \quad (3.11)$$

Hierbei bedeutet  $\Delta G_K$  die freie Enthalpie des Systems,  $\Delta G_V$  Teil des Stoffsystems der aus der aus übersättigten Phase mit der höheren molaren freien Enthalpie in die Kristallphase mit einer geringeren molare freien Enthalpie übergeht,  $\Delta G_\sigma$  Grenzflächenenergie durch die neu entstandene Phasengrenze des Keims,  $\Delta G_e$  elastische Energie der den Keim umgebene Phase [3.17].

Durch die Anwesenheit einer Matrix aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristallen stehen bereits Keime zur Verfügung, so dass dieser Energiebetrag entfällt und die Ausfällung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bevorzugt wird.

## 3.2 Verdampfungsuntersuchungen mit der Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie

### 3.2.1 Funktionsweise der Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie

Die Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie (KEMS) ist eine bewährte Methode, um die über einer kondensierten Phase vorliegende Gleichgewichtsgasphase zu untersuchen.

Die in der korrespondierenden Gasphase enthaltenen Atome und Moleküle können identifiziert und quantitativ analysiert werden. Die quantitative Analyse der Gasphasenspezies dient zur Bestimmung ihrer Gleichgewichtspartialdrücke im Bereich von  $10^{-7}$  Pa bis 10 Pa, welche zur Berechnung thermochemischer Daten wie Sublimations- und Bildungsenthalpien bzw. – entropien als auch chemischer Aktivitäten verwendet werden können.

Das Funktionsprinzip der Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie skizziert Abbildung 3.3. Die aus der Knudsenzelle austretenden Atome und Moleküle werden in einer Ionenquelle durch Elektronenstoß ionisiert. Die Ionen werden infolge des anliegenden

elektrischen Feldes zum Magneten hin beschleunigt und im Massenspektrometer gemäß ihrem Verhältnis Masse zu Ladungszahl  $m/z$  getrennt. Mit einem System verschiedener Detektoren können die Ionen als Strom registriert werden.

Durch das Prinzip der namensgebenden Knudsenzelle ist eine Untersuchung einer Gleichgewichtsphase über einer kondensierten Phase trotz Verdampfung eines Teils der Probe möglich. Bei der Knudsenzelle handelt es sich um einen Tiegel, dessen Deckel mit einer 0,1 mm - 1 mm großen Bohrung, der Effusionsöffnung, versehen ist. Die zu untersuchende Probe wird in der Knudsenzelle teilweise verdampft. Aus der Effusionsöffnung treten einige Atome und Moleküle aus und bilden einen Molekularstrahl, welcher die Gleichgewichtszusammensetzung der Gasphase in der Knudsenzelle repräsentiert.

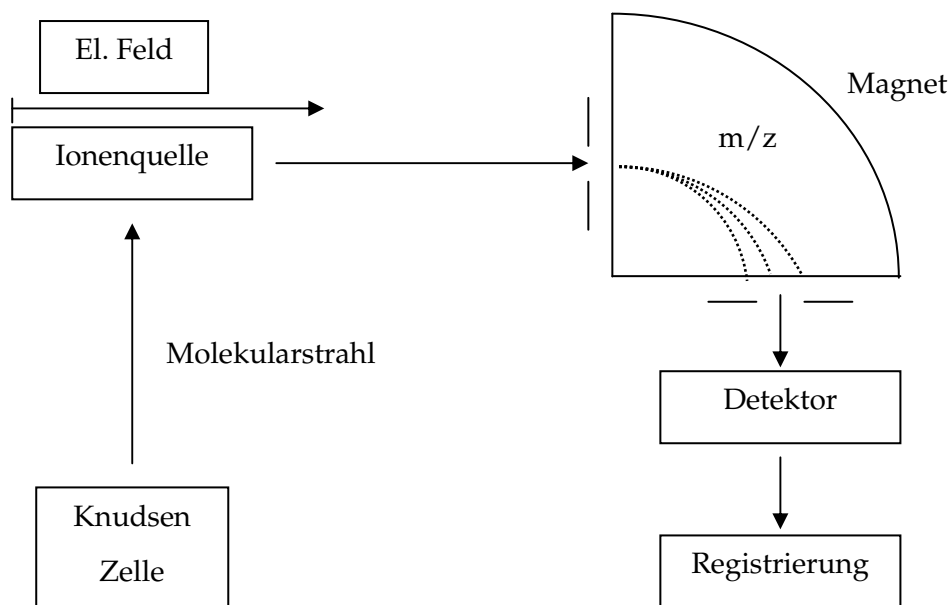


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau des Systems Knudsenzelle/Massenspektrometer

Bei konstanter Temperatur stellt sich somit praktisch ein Gleichgewichtsdampfdruck ein, da die Fläche der Effusionsöffnung im Verhältnis zur Probenfläche so klein ist, dass das Gleichgewicht praktisch nicht gestört wird. Der austretende Molekularstrahl kann sich im Hochvakuum quasi stoßfrei ausbreiten.

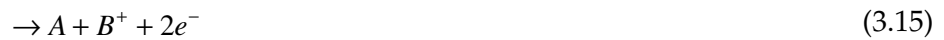
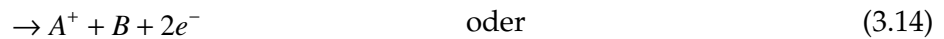
Er tritt durch eine Blende (Shutter-Öffnung) in den Ionisationsraum, in dem durch die Ionenquelle ein Teil der Atome und Moleküle durch Elektronenstoß ionisiert wird. Die

hierfür erforderlichen Elektronen werden von einer Wolfram-Glühkathode emittiert und durch eine Potenzialdifferenz von 5 V bis 100 V beschleunigt.

Die Elektronenstoßionisation eines Atoms A erfolgt nach dem Schema



und die eines zweiatomigen Moleküls AB nach dem Schema



Durch die Elektronenstoßionisation eines Moleküls können nach den Gleichungen 3.12 - 3.15 neben den Molekülionen auch Fragmentionen und neutrale Molekülbruchstücke entstehen.

Somit setzt sich die Gesamtintensität einer mehratomigen Gasphasenspezies aus den Intensitäten des Molekülions und den Intensitäten der Fragmentionen zusammen.

Die in der Ionenquelle erzeugten Ionen werden durch ein elektrisches Feld mit einer Beschleunigungsspannung von 1 kV bis 6 kV beschleunigt und auf den Eintrittsspalt des Magneten hin fokussiert.

Die kinetische Energie der beschleunigten Ionen beträgt

$$\frac{1}{2}mv^2 = ze^0U_B \quad (3.16)$$

Dabei bezeichnet m die Ionenmasse, v die Geschwindigkeit, z die Ladungszahl der Ionen,  $e^0$  die Elektronenladung und  $U_B$  die Beschleunigungsspannung.

Bewegen sich die Ionen durch ein zur Flugbahn senkrecht orientiertes magnetisches Feld, so wirkt auf diese die Lorenzkraft, welche senkrecht auf den Feldlinien und der Flugbahn der Ionen steht. Die Lorenzkraft zwingt die Ionen auf eine Kreisbahn, deren Radius sich wie folgt berechnen lässt:

$$r = \frac{mv}{ze^0} B \quad (3.17)$$

wobei B die elektrische Feldstärke ist.

Kombiniert man die Gleichungen 3.16 und 3.17 zu Gleichung 3.18,

$$\frac{m}{z} = \frac{1}{2}e^0B^2r^2 \frac{1}{U_B} \quad (3.18)$$

so wird deutlich, dass ein linearer Zusammenhang zwischen dem Verhältnis von Masse zu Ladungszahl und dem Quadrat der magnetischen Induktion bei konstanter Beschleunigungsspannung besteht. Ein kontinuierliches Massenspektrum kann somit durch Veränderung der Feldstärke und der Beschleunigungsspannung aufgenommen werden, während der Detektor ortsfest verbleibt.

Das Auflösungsvermögen eines Massenspektrometers gibt an, in welchen Massenbereich die Signale zweier Ionen der Massen  $m$  und  $m+\Delta m$  voneinander getrennt werden können.

Es ist definiert als der Quotient aus  $m$  und  $\Delta m$ .

Das theoretische Auflösungsvermögen eines Massenspektrometers ist gegeben durch Gleichung 3.19.

$$\frac{m}{\Delta m} = \left[ \frac{\Delta U}{U_B} + \frac{S_{\text{ein}} + S_{\text{aus}}}{r} \right]^{-1} \quad (3.19)$$

Dabei bezeichnet  $\Delta U$  die Energieunschärfe,  $U_B$  die Beschleunigungsspannung,  $S_{\text{ein}}$  die Breite des Eintrittsspalt,  $S_{\text{aus}}$  die des Austrittsspalt und  $r$  den Ablenkradius.

Aus Gleichung 3.19 lässt sich ableiten, dass sich mit zunehmender Beschleunigungsspannung und schmaler Spaltöffnung die Auflösung verbessert. Breite Spaltöffnungen liefern hingegen hohe Ionenintensitäten zugunsten einer besseren Nachweisempfindlichkeit. So muss in der Praxis ein Kompromiss zwischen Auflösungsvermögen und Nachweisempfindlichkeit gefunden werden.

### 3.2.2 Bestimmung von Partialdrücken

Der Partialdruck  $p_i$  einer Gasphasenspezies  $i$  kann aus den gemessenen Ionenintensitäten und Temperaturen durch Gleichung 3.20 berechnet werden:

$$p_i = k \frac{100}{\sigma_i H_i \gamma_i} I_i^+ T \quad (3.20)$$

Neben den gemessenen Größen,  $I_i^+$  Ionenintensität des Isotops  $i$  und der Temperatur  $T$ , gehen  $\sigma$  als Ionisierungsquerschnitt ein,  $H_i$  als relative Häufigkeit des Isotops in Prozent,  $\gamma_i$  als Verstärkungsfaktor des Detektorsystems und  $k$  als Korrekturfaktor, der sich aus der Kalibrierung mit Substanzen bekannten Partialdruckes errechnet und geräteabhängig ist.

Der Ionisierungsquerschnitt  $\sigma$  eines Atoms ist eine stoffspezifische Größe abhängig von der Elektronenenergie. Ionisierungsquerschnitte der Atome können aus deren Radien und ihrer Elektronenkonfiguration berechnet werden. Unter Anwendung verschiedener Modelle wurden entsprechende Rechnungen durchgeführt [3.20, 3.21, 3.22, 3.23]. Für einige Elemente liegen auch experimentell bestimmte Ionisierungsquerschnitte vor.

In der vorliegenden Arbeit wurden Ionisierungsquerschnitte nach Mann [3.24] verwendet.

Ionisierungsquerschnitte für Moleküle setzen sich aus den Werten der Atome, entsprechend ihren stöchiometrischen Aufbau des Moleküls, zusammen. Zur Berechnung kann die Additivitätsregel von Otvos und Stevenson [3.23] angewendet werden. Nach dieser setzt sich der Ionisierungsquerschnitt eines Moleküls aus der Summe der Ionisierungsquerschnitte der Atome zusammen.

Im Experiment konnte jedoch festgestellt werden, dass diese Regel nicht auf alle Moleküle anwendbar ist. Nach Drowart und Goldfinger [3.25] lässt sich Gleichung 3.21 insbesondere auf mehratomige Gase, Halogenide und Alkalihalogenidverbindungen anwenden:

$$\sigma_{A_mB_n} = 0,75(n\sigma_A + m\sigma_B) \quad (3.21)$$

Ionisierungsquerschnitte sind bei der Partialdruckbestimmung die größte mögliche Fehlerquelle. Diese Unsicherheit lässt sich verringern, wenn bei der Kalibrierung Substanzen mit ähnlichen Ionisierungsquerschnitten verwendet werden.

Der Verstärkungsfaktor  $\gamma_i$  findet Anwendung, wenn zum Ionennachweis ein Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) eingesetzt wird. Da hierbei eine Massendiskriminierung stattfindet, muss für jedes Ion der Verstärkungsfaktor experimentell bestimmt werden, indem die Ionenintensität sowohl mit dem SEV als auch dem Faraday-Auffänger bzw. einer Ionenzählkette gemessen wird.

Der Kalibrierfaktor  $k$  berücksichtigt Intensitätsverluste, die sowohl durch die begrenzte Transmission von Ionenquelle und Trennteil des Massenspektrometers, als auch durch die Geometrie der Anordnung Knudsenzelle/Massenspektrometer begründet sind.

Der Kalibrierfaktor  $k$  kann durch drei verschiedene Verfahren bestimmt werden:



1. Eine Substanz mit bekanntem Dampfdruck wird in der Knudsenzelle verdampft. Der Faktor  $k$  ergibt sich durch Umformen von Gl. 3.22:

$$k = \gamma_i \sigma_i \frac{H_i}{100} \frac{p_i}{I_i^+ T} \quad (3.22)$$

## 2. Methode der quantitativen Verdampfung

Bei dieser Methode wird zur Bestimmung des Druckes die verdampfte Masse durch Wiegen der Probe vor und nach der Messung bestimmt. Aus der Hertz-Knudsen-Gleichung (3.23) kann aus dem Masseverlust  $\Delta m$ , der während der Zeit  $\Delta t$  bei der Temperatur  $T$  verzeichnet werden kann, der Summendampfdruck  $p_i$  eines verdampfenden Feststoffs berechnet werden.

$$k = \frac{1}{c \cdot A} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M_A}} \frac{dm_A}{dt} \quad (3.23)$$

$M_A$  ist hierbei das Molekulargewicht der verdampften Substanz und  $A$  die Fläche der Effusionsöffnung, deren Abweichung von einer idealen Öffnung durch den Clausing-Faktor  $c$  berücksichtigt wird.

3. Ein druckunabhängiges homogenes Reaktionsgleichgewicht der Art  $X_2(g) \rightleftharpoons 2 X(g)$  kann zur Kalibrierung genutzt werden, wenn dessen Gleichgewichtskonstante (3.24) bekannt ist.

$$k = \frac{p_x^2}{p_{x_2}} \quad (3.24)$$

Die Konstante  $k$  ergibt sich dann durch Einsetzen in Gleichung 3.25:

$$k = \frac{\sigma_x^2}{\sigma_{x_2}} \frac{I_{x_2}}{I_x^2} \frac{1}{T} k_p \quad (3.25)$$

In der vorliegenden Arbeit wurden zur Bestimmung von  $k$  Kalibriermessungen an den Reinstoffen  $Al_2O_3$  und  $Dy_2O_3$  nach der ersten Methode durchgeführt. Gleichgewichtskonstanten für verschiedene Gasphasenreaktionen über  $Al_2O_3$  sind durch die Arbeit von Markus [1.9] sehr gut bekannt. Aus dieser Arbeit stammen auch die für die Kalibrierung verwendeten Dampfdruckdaten. Die Berechnung der Partialdrücke für  $Dy_2O_3$ -Reinstoffmessungen erfolgten mit dem ermittelten Kalibrierfaktor  $k$ .

Die Gleichung 3.20 für die Bestimmung des Partialdruckes hat nur solange Gültigkeit, wie im Bereich der Effusionsöffnung eine molekulare Strömung vorliegt. Dies bedeutet, dass die mittlere freie Weglänge der austretenden Gasspezies größer sein muss als der Durchmesser der Effusionsöffnung. Die Obergrenze für das Vorliegen einer molekularen Strömung ist nach Boerboom [3.26] näherungsweise durch die Beziehung 3.26 gegeben:

$$\frac{p_{\max}}{p_A} = \frac{3,6}{r / mm} \quad (3.26)$$

Hierbei ist  $r$  der Radius der Effusionsöffnung. Aus Gleichung 3.26 lässt sich auch ableiten, dass die höchsten Drücke mit der kleinsten Effusionsöffnung gemessen werden können. Die Wahl einer kleinen Effusionsöffnung wirkt sich allerdings auf die Intensitäten der zu messenden Ionen aus.

Die direkte Messung der Sauerstoffspezies  $O$  und  $O_2$  ist in der Praxis mit einigen Unsicherheiten verbunden, da durch den Probenwechsel und dem damit verbundenen Belüften des Probenraumes Sauerstoff adhäsiv am Knudsenzellenaufbau gebunden werden kann.

Daher wird oft folgende Methode zur Berechnung der Partialdrücke von Sauerstoff verwendet [3.27]. Unter der Annahme, dass in der Gasphase eines kongruent verdampfenden Oxides der Zusammensetzung  $Me_xO_y$  die Spezies  $Me$ ,  $MeO$ ,  $Me_2O$ ,  $O_2$  und  $O$  vorliegen und dass die Gasphase nicht mit dem Zellenwerkstoff reagiert, gilt für das molare Verhältnis der  $Me$ -Atome zu den  $O$ -Atomen, die aus der Knudsenzelle strömen:

$$n(Me)/n(O) = x : y \quad (3.27)$$

Die Menge der  $Me$  und  $O$  enthaltenden Gasspezies lässt sich durch die Hertz-Knudsen-Gleichung ausdrücken:

$$n(Me) = \frac{p(Me)}{\sqrt{M(Me)}} + \frac{p(MeO)}{\sqrt{M(MeO)}} + \frac{2p(Me_2O)}{\sqrt{M(Me_2O)}} \quad (3.28)$$

$$n(O) = \frac{p(O)}{\sqrt{M(O)}} + \frac{2p(O_2)}{\sqrt{M(O_2)}} + \frac{p(MeO)}{\sqrt{M(MeO)}} + \frac{p(Me_2O)}{\sqrt{M(Me_2O)}} \quad (3.29)$$

Durch Einsetzen von 3.28 und 3.29 in 3.27 folgt:

$$0 = \frac{x \cdot p(O)}{\sqrt{M(O)}} + \frac{2x \cdot p(O_2)}{\sqrt{M(O_2)}} - \frac{y \cdot p(Me)}{\sqrt{M(Me)}} - \frac{(y-x) \cdot p(MeO)}{\sqrt{M(MeO)}} - \frac{(2y-x) \cdot p(Me_2O)}{\sqrt{M(Me_2O)}} \quad (3.30)$$

Die Partialdrücke von O(g) und O<sub>2</sub>(g) sind durch die Gleichgewichtskonstante miteinander verknüpft.

$$K_p = \frac{p(O)^2}{p(O_2) \cdot p^0} \quad p^0 = 10^5 \text{ Pa} \quad (3.31)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten kann der Literatur entnommen werden [2.2]. Durch Einsetzen von Gleichung 3.31 in 3.30 kann so der Partialdruck von O(g) oder O<sub>2</sub>(g) berechnet werden.

### 3.2.3 Bestimmung von Ionisationsausbeutekurven und Auftrittspotentialen

Bei Ionisationsausbeutemessungen wird der Ionenstrom der durch Elektronenstoß gebildeten Ionen in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Elektronen bestimmt. Die Elektronenenergie kann durch Änderung der Spannungsdifferenz zwischen Kathode und dem Ionenquellenstoßraum variiert werden. Der Wert der kinetischen Energie der stoßenden Elektronen weicht von dem theoretischen, aus der Potenzialdifferenz berechenbaren Wert ab. Diese Abweichung wird durch die Kalibrierung der Potentiometerstellung berücksichtigt. Hierzu werden Ionisationsausbeutekurven von Ionen bestimmt, deren Auftrittspotentiale stark voneinander abweichen.

Die Kalibrierung der Potentiometereinstellung wird mit den Metallen Indium, Silber und Quecksilber durchgeführt [3.28]. Die Ionisationsenergien betragen 5,786 eV für In<sup>+</sup>, 7,576 eV für Ag<sup>+</sup> und 10,437 eV für Hg<sup>+</sup> [3.29]. Da es sich hierbei um eine einfache Ionisation handelt, sind die Ionisierungsenergien gleich den Auftrittspotentialen. Zur Durchführung der Kalibrierung werden In und Ag in definierten Gewichtsanteilen in einem Molybdäntiegel bei einer Temperatur von 1000 °C zusammen aufgeschmolzen. Nach dem Abkühlen wird auf die erstarrte Legierung, durch eine Aluminiumfolie getrennt, ein Tropfen Quecksilber gegeben. Zuerst wird mit dieser Probe eine Ionisationsausbeutemessung für Hg<sup>+</sup> bei Raumtemperatur durchgeführt. Anschließend

wird das Quecksilber in der Knudsenzelle verdampft. Die Messung der Ionisationsausbeutekurven für  $\text{In}^+$  und  $\text{Ag}^+$  erfolgt bei  $915^\circ\text{C}$ . Die bekannten Auftrittspotentiale der Kalibriersubstanzen werden für die Kalibrierung in Abhängigkeit von der ermittelten Potentiometerstellung aufgetragen. Die Ausgleichsgerade ergibt die Gleichung für die Kalibrierung der Potentiometerstellung. Hierbei steht  $E$  für die Elektronenenergie in Elektronenvolt (eV) und  $P$  die Potentiometerstellung für die Spannungsdifferenz zwischen Kathode und Ionenquellenstoßraum in Skalenteilen (Skt). Die Geradensteigung  $m$  und der Ordinatenabschnitt  $b$  ergeben sich aus der linearen Regression. Die Kalibriergerade ist abhängig von der eingesetzten Kathode, dem Kathodenheizstrom, den an den Blenden der Quelle angelegten Potentialen und der Geometrie der Ionenquelle. Die Kalibriergerade kann sich im Zusammenspiel dieser Faktoren über die Zeit verändern. Aus diesem Grund ist es notwendig, unmittelbar vor jeder Ionisationsausbeutemessung eine Kalibriermessung durchzuführen.

### 3.2.4 Fragmentierung

Infolge der Elektronenstoßionisation von mehratomigen Gasmolekülen tritt Fragmentierung auf. Um die Partialdrücke der neutralen Gasspezies in der Knudsenzelle bestimmen zu können, ist es wichtig die gemessenen Ionenintensitäten den Mutterspezies eindeutig zuzuordnen. Die Zuordnung der Ionen zu ihren neutralen Vorläufern beruht auf umfangreichen Erfahrungen zur Elektronenstoßionisation von gasförmigen Metallhalogeniden [3.30]. Allgemein ist bekannt, dass Metallhalogenidspezies, wie  $\text{LnX}_n(\text{g})$  und  $\text{Ln}(\text{X}_n)_m(\text{g})$  bei Elektronenbeschuss durch Abspalten eines Halogenatoms ionisiert werden, wobei als häufigste Fragmente  $\text{LnX}_{n-1}^+$  bzw.  $(\text{LnX}_n)_{(m-1)}^+$  gebildet werden [3.31, 3.32]. Hingegen sind die durch einfache Ionisierung entstehenden  $\text{LnX}_n^+$  und  $(\text{LnX}_n)_m^+$  oft nicht nachweisbar. Für das Monomer  $\text{LnX}_3$  sind verschiedene Fragmentierungsvorgänge beobachtbar:



Bei den Dimeren lassen sich oft nur Fragmente der Form  $\text{Ln}_2\text{X}^{5+}$  und  $\text{Ln}_2\text{X}^{4+}$  identifizieren:



Sind die Auftrittspotentiale der Fragmentionen  $\text{LnX}_{n-1}^+$  ( $n=1-3$ ) bzw.  $\text{Ln}_2\text{X}_{m-1}^+$  ( $m=4-6$ ) gegenüber dem Auftrittspotential des einfach ionisierten Moleküls höher und werden mit jedem zusätzlich abgespaltenen Anion höher, so können sie eindeutig einem neutralen Vorläufer zugeordnet werden, da sich zur Ionisierungsenergie die Dissoziationsenergie für die Abspaltung eines X-Atoms addiert und somit die Auftrittsentnergie erhöht.

### 3.2.5 Bestimmung thermodynamischer Daten

#### 3.2.5.1 Enthalpie, Entropie und Gibbs-Energie

Die durch die KEMS-Messungen ermittelten Partialdrücke  $p_i$  können zur Berechnung thermodynamischer Daten verwendet werden. In diesem Kapitel sollen die für die Bestimmung thermodynamischer Daten aus KEMS-Messungen wichtigen Beziehungen erläutert werden.

Aus den gemessenen Partialdrücken lassen sich die Enthalpie- und Entropieänderungen chemischer Gleichgewichtsreaktionen bei der mittleren Messtemperatur  $T_m$ ,  $\Delta_r H_{T_m}^0$  und  $\Delta_r S_{T_m}^0$  berechnen. Hierzu wird von den Grundgleichungen der Thermodynamik ausgegangen:

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \cdot \ln K_p^0 \quad (3.38)$$

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \cdot \Delta_r S_T^0 \quad (3.39)$$

$\Delta_r G_{T_m}^0$ ,  $\Delta_r H_{T_m}^0$  und  $\Delta_r S_{T_m}^0$  bezeichnen die Freie Standard-Reaktionsenthalpie, die Standardreaktionsenthalpie und die Standardreaktionsentropie der zur Gleichgewichtskonstanten  $K_p^0$  gehörenden Reaktion. Die Gleichgewichtskonstante  $K_p^0$  einer chemischen Reaktion wird nach dem Massenwirkungsgesetz wie folgt definiert:

$$K_p^0 = \prod_j p_j^{\nu_j} \quad (3.40)$$

Dabei steht  $p$  für den Partialdruck des Reaktanden  $j$  und  $v_j$  für dessen zugehörigen stöchiometrischen Koeffizienten. Der  $K_p$ -Wert einer chemischen Reaktion ist dimensionslos.

Aus den Gleichungen 3.39 und 3.40 ergibt sich:

$$\ln K_p^0 = \frac{-\Delta_r H_T^0}{RT} + \frac{\Delta_r S_T^0}{R} \quad (3.41)$$

Durch Überführen des natürlichen Logarithmus in den dekadischen erhält man eine Arrheniusgleichung der Form

$$\log K_p^0 = \frac{A}{T} + B \quad (3.42)$$

mit

$$A = \frac{-\Delta_r H_T^0}{2,303R} \quad (3.43)$$

und

$$B = \frac{\Delta_r S_T^0}{2,303R} \quad (3.44)$$

Die Koeffizienten  $A$  und  $B$  werden durch lineare Regression ermittelt. Durch die Beziehungen 3.43 und 3.44 können  $\Delta_r H_T^0$  und  $\Delta_r S_T^0$  direkt aus den Koeffizienten bestimmt werden. Dieses Auswerteverfahren nennt sich Methode des zweiten Hauptsatzes. Negative Werte für  $\Delta_r H_T^0$  bedeuten eine exotherme, positive Werte eine endotherme Reaktion. Dementsprechend bedeutet ein negativer Wert für  $\Delta_r S_T^0$  eine Abnahme der Entropie im Zuge der Reaktion und ein positiver Wert einen Entropiegewinn. Bei der Anwendung des zweiten Hauptsatzes ist es wichtig, die Dampfdruckmessungen über einen möglichst weiten Temperaturbereich auszudehnen, um Fehler in der linearen Regression zu minimieren. Unsicherheiten ergeben sich insbesondere durch differenzielle Temperaturmessfehler. Temperaturfehler können zum Beispiel aus der Position des Thermoelements im Boden der Knudsenzelle resultieren. Eine weitere Fehlerquelle stellt das nichtlineare Verhalten des Massenspektrometers dar. Aus diesem Grund sollte das Massenspektrometer durch Verdampfungsuntersuchungen an Substanzen mit bekannten Verdampfungsverhalten überprüft werden.

Eine weitere Methode zur Bestimmung der Enthalpieänderungen leitet sich aus Gleichung 3.45 ab:

$$\Delta_r H_T^0 = -T \left[ R \ln K_p^0 - \Delta_r S_T^0 \right] \quad (3.45)$$

Mit Hilfe von tabellierten Enthalpie- und Entropieinkrementen kann die Enthalpieänderung bei 298 K berechnet werden:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^0 &= -T \left[ R \ln K_p^0 + \Delta_r \left( \frac{H_T^0 - H_{298}^0}{T} \right) - \Delta_r S_T^0 \right] \\ &= -T \left[ R \ln K_p^0 + \Delta \left( \frac{G_T^0 - H_{298}^0}{T} \right) \right] \end{aligned} \quad (3.46)$$

Der zweite Term der Reaktion [3.46] ergibt sich aus Gleichung [3.48].

Diese Bestimmung der Reaktionsenthalpie wird die Methode des dritten Hauptsatzes genannt. Sie ist unabhängig von der Bestimmung der Reaktionsenthalpie des zweiten Hauptsatzes. Somit unterstützt eine Übereinstimmung der beiden Werte deren Richtigkeit.

Für die Auswertung nach der Methode des dritten Hauptsatzes werden die Enthalpieinkremente  $\Delta_r[(H_T^0 - H_{298}^0)/T]$  der an der Reaktion beteiligten Edukte und Produkte oder ihre reduzierten freien Enthalpiefunktionen  $\Delta_r[(G_T^0 - H_{298}^0)/T]$  benötigt. Bei Verwendung der Enthalpieinkremente müssen zusätzlich die Werte der Entropieänderung  $\Delta_r S_T^0$  eingesetzt werden. Die Inkremente können Tabellenwerken entnommen werden [3.33, 3.34, 3.36]. Sind die gesuchten Werte nicht verzeichnet, so können sie durch unterschiedliche Verfahren abgeschätzt werden. Allgemein können die Enthalpieinkremente aus der spezifischen Wärmekapazität  $c_p$  berechnet werden: [3.38]:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_p dT \quad (3.47)$$

Liegt bei der Temperatur T eine Phasenumwandlung vor, so gilt:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_p(I) dT + H_{Umwandl.} + \int_{T_u}^T \Delta c_p(II) dT \quad (3.48)$$

Für diese Berechnungen muss die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität  $c_p$  bekannt sein. Die Entropie lässt sich durch Gleichung 3.58 berechnen:

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_p d \ln T \quad (3.49)$$

Die Entropien  $S_{298}^0$  kann mit geeigneten Methoden abgeschätzt werden und  $c_p$  von ähnlichen Molekülen mit bekannten  $c_p$ -Werten abgeleitet werden.

Thermodynamische Funktionen  $c_p^0$ ,  $S_T^0$ ,  $(H_T^0 - H_{298}^0)/T$  und  $(G_T^0 - H_{298}^0)/T$  kondensierter Phasen basieren meist auf der experimentellen Bestimmung von Wärmekapazitäten als Funktion der Temperatur bis hin zu tiefen Temperaturen. Für gasförmige Moleküle werden die entsprechenden Funktionen mit Hilfe der statistischen Thermodynamik aus den Molekülparametern Bindungslänge, Atomabstand, Schwingungsfrequenz und Anregungsenergie bestimmt [3.33 - 3.36, 3.37, 3.38, 3.39]. Diese Parameter können aus Infrarot-, Ultraviolett- oder Raman-spektroskopischen Messungen ermittelt werden. Stehen keine Basisdaten zur Verfügung können Molekülparameter oft aus Analogiebetrachtungen mit ähnlichen Molekülen abgeschätzt werden.

### 3.2.5.2 Thermodynamische Aktivitäten

Für eine ideale Mischung aus zwei oder mehreren Komponenten gilt das Raoult'sche Gesetz [3.50]. Der Partialdruck  $p_i$  entspricht :

$$p_i = p_i^\circ \cdot x_i \quad (3.50)$$

Der Partialdruck  $p_i$  entspricht in einer idealen Mischung genau dem Produkt aus dem Partialdruck des Reinstoffs bei Standardbedingungen  $p_i^\circ$  und dem Molenbruch  $x_i$ .

In einer idealen Mischung führen Verdünnungseffekte zu einer Erniedrigung der Partialdrücke der Spezies in der Gleichgewichtsgasphase über der flüssigen bzw. kondensierten Phase dieser Mischung. Die Anziehungs- bzw. Abstoßungskräfte zwischen gleichartigen Atomen sind gleich denen unterschiedlicher Atome in der Mischung. Es wurde jedoch festgestellt, dass Abweichungen vom idealen Verhalten auftreten. Die Abweichungen realer Mischungen vom idealen Verhalten sind durch Wechselwirkungen auf molekularer Ebene zu begründen. Zur Beschreibung dieser Abweichungen vom idealen Verhalten dient die Größe der chemischen Aktivität  $a_i$  einer



Komponente. Die Aktivität einer Komponente ergibt sich aus dem Verhältnis des Partialdruckes über der Mischung  $p_i$  und des Partialdruckes des Reinstoffes bei Standardbedingungen  $p_i^\circ$ .

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^\circ} \quad (3.51)$$

Die Abweichung der Aktivität von der idealen Mischung wird durch den Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$  thermodynamisch beschrieben.

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \quad (3.52)$$

Die Abweichungen können höhere oder niedrigere Werte ergeben, als nach dem Raoult'schen Gesetz zu erwarten sind [3.40]. Diese entsprechen positiven oder negativen Mischungsenthalpien, welche durch gegenseitige Molekülanziehungen bzw. Abstoßungen begründet sind.

Aktivitäten in quasibinären Oxidsystemen lassen sich mit der Methode der KEMS gut bestimmen. Erläuterungen zur Methodik lassen sich in den Referenzen [3.41] finden.

Die einfachste Methode zur Bestimmung chemischer Aktivitäten mit Hilfe der Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie ist der Vergleich nacheinander gemessener Partialdrücke der zu messenden Komponente  $i$  ( $p_i$ ) und der reinen Komponente  $i$  ( $p_i^\circ$ ). Die Aktivität  $a(i)$  kann durch Gleichung (3.53) wie folgt ausgedrückt werden:

$$a(i) = \frac{p_i}{p_i^\circ} = \frac{k \cdot T \cdot I_T(i) \cdot \sigma_i}{k \cdot T \cdot I_T^0(i) \cdot \sigma_i} \quad (3.53)$$

Werden die Verdampfungsuntersuchungen der zu messenden und der reinen Komponente nacheinander durchgeführt, bleibt die Druckkalibrierungskonstante praktisch konstant. Auch die Ionisierungsquerschnitte  $\sigma$  kürzen sich aufgrund derselben Elektronenenergie aus der so vereinfachten Gleichung (3.54):

$$a(i) = \frac{I_T(i)}{I_T^0(i)} \quad (3.54)$$

Mit Hilfe der bestimmten chemischen Aktivitäten der Komponenten kann die freie Bildungsenthalpie einer Mischoxidphase aus den Komponenten berechnet werden.

Wird die Phase gemäß Reaktion (3.55) gebildet, so kann ihre freie Bildungsenthalpie mit Gleichung (3.56) berechnet werden.



$$\Delta_f G^0(A_mB_n(s), T) = RT \ln \{a^m(A) \cdot a^n(B)\} \quad (3.56)$$

### 3.2.6 Experimentelle Aspekte der KEMS

Die Verdampfungsuntersuchungen in der vorliegenden Arbeit wurden mit dem in der Abbildung [3.4] dargestellten System Knudsenzelle-Massenspektrometer durchgeführt. Der Knudsenzellaufbau, die Ionenquelle und das Detektorsystem sind in einem evakuierbaren Gehäuse untergebracht. Der Druck lässt sich bis zu Bedingungen reduzieren, bei denen die mittlere freie Weglänge der Teilchen ein Mehrfaches des geometrischen Weges (im Allgemeinen des Weges zwischen Ionenquelle und Detektor) beträgt. Die Teilchen bilden einen Molekularstrahl, der sich nahezu stoßfrei, geradlinig und nahezu parallel im hochevakuierten Raum bewegt (ca.  $10^{-6}$  Pa).

Neben einem einfach fokussierenden Massenspektrometer vom Typ CH5 (Firma MAT, Bremen) mit einem Ablenkradius von 214 mm bei einem Ablenkwinkel von  $90^\circ$  besteht die Apparatur aus einem Knudsenzellaufbau mit einer Heizung sowie einem Pyrometer und ein bis zwei Thermoelementen, um eine exakte Temperaturmessung zu gewährleisten.

Die Ionenquelle, der Trennteil und das Detektorsystem des Massenspektrometers sind mit dem Knudsenzellaufbau verbunden und können über ein Shutterventil hochvakuumdicht abgetrennt werden. Somit wird das bei einem Probenwechsel erforderliche Belüften auf den Probenraum beschränkt, während im Ionenquellenraum und in der Vakuumkammer, in der sich das Trennteil und das Detektorsystem befinden, UHV-Bedingungen von etwa  $10^{-6}$  Pa vorliegen. Das Hochvakuum wird durch zwei Ionengetterpumpen (Leistung je 60l/s, Firma Varian, Turin) erzeugt. Zusätzlich wirkt die zur Kondensation des nicht ionisierten Teils des Molekularstrahls über der Ionenquelle angebrachte Kühlfalle als Kryopumpe. Der Knudsenzellenraum muss infolge des häufigen Probenwechsels oft belüftet und wieder evakuiert werden. Das Hochvakuum in diesem Teil wird daher, wie auch der Arbeitsbereich der Ionengetterpumpen ( $<10^{-2}$  Pa), durch eine magnetgelagerte Turbomolekularpumpe

(Firma Leybold, Hanau) erzeugt, während das für den Betrieb der Turbomolekularpumpe erforderliche Vorvakuum mit einer Drehschieberpumpe (Firma Leybold, Hanau) erreicht wird. Die Knudsenzelle befindet sich in dem aus Tantal gefertigten Hochtemperaturteil des Aufbaus. Um die Knudsenzelle herum wird kronenförmig ein Wolframdraht ( $d = 0,2 \text{ mm}$ ) gespannt, der diese durch Wärmestrahlung bis auf eine Temperatur von  $1050 \text{ K}$  heizt. Höhere Temperaturen können durch Elektronenbombardement erreicht werden. Dafür wird die Knudsenzelle gegenüber dem Heizdraht auf ein Potenzial von max.  $1250 \text{ V}$  gelegt. Durch die Potentialdifferenz werden die aus dem Heizdraht emittierten Elektronen zur Zelle hin beschleunigt und treffen mit hoher Geschwindigkeit auf deren Oberfläche. Dabei wird die kinetische Energie in Wärme umgewandelt.

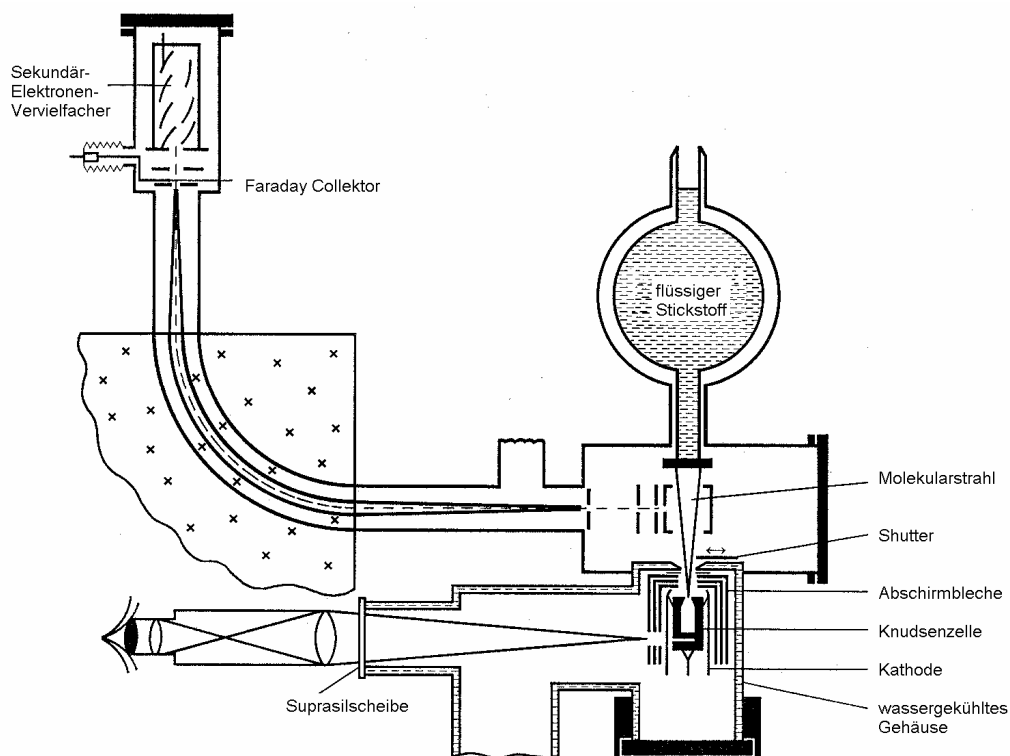


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Systems Knudsenzelle–Massenspektrometer

Der von dem Wolframdraht, der hier die Kathode darstellt, zur Zelle fließende Elektronenstrom wird durch den Kathodenstrom stabilisiert, wodurch die Knudsenzellentemperatur zeitlich konstant gehalten wird. Auf diese Weise sind Temperaturen bis  $2500 \text{ K}$  erreichbar. Drei Abschirmbleche aus Tantal, die den Hochtemperaturteil abschirmen, sorgen für eine konstante Temperatur. Das Material Tantal wird eingesetzt, da es einen hohen Reflexionskoeffizienten für Wärmestrahlung

aufweist. Der gesamte Knudsenzellaufbau ist auf einem Schlitten mit x/y-Verschiebung montiert, so dass der Molekularstrahl genau auf die Shutter-Öffnung justiert werden kann. Der Shutter ist eine von außen verschiebbare Metallplatte, mit deren Hilfe der Molekularstrahl unterbrochen werden kann. Somit kann zwischen Molekülen aus der Knudsenzelle und Untergrundmolekülen unterschieden werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Massenspektrometer (Typ CH5 und MAT 271, Firma MAT, Bremen) für die Verdampfungsuntersuchungen eingesetzt. Welche Messreihen auf der jeweiligen Anlage durchgeführt wurden kann Tabelle 6.3 entnommen werden. Da das Grundprinzip beider Massenspektrometer gleich ist, soll hier auf die Beschreibung geräteabhängiger Unterschiede verzichtet werden. Die Messungen am Massenspektrometer des Typs CH5 erfolgten in Wolfram-Innenzellen mit einer schneidenförmigen Effusionsöffnung von 0,8 mm. Für die Messungen am Massenspektrometer des Typs 271 wurden Iridium-Zellen mit einer kanalförmigen Effusionsöffnung von 0,7 mm eingesetzt. Diese sind umgeben von einer Wolfram-Aussenzelle.

Die Temperaturmessung erfolgte ausschließlich mit Hilfe eines Infrarot-Strahlungs-Pyrometers der Firma Dr. Gerd Maurer GmbH, Kohlberg. Das Pyrometer wurde mit Hilfe der Schmelzpunkte von Nickel (1725 K), Silber (1234 K) und Platin (2043 K) kalibriert. Dabei wurden die Intensitäten der Metalle bei langsamer Erhöhung der Temperatur auf einem Schreiber registriert. Die Arrhenius-Darstellung ( $\log I$  gegen  $1/T$  [K]) zeigt einen flacheren Anstieg der Gerade über dem Schmelzpunkt. Bis zum Schmelzpunkt verläuft die Gerade steiler. Durch extrapolieren der Ausgleichsgeraden erhält man den Schmelzpunkt, welcher nun mit der Pyrometertemperatur verglichen werden kann, um gegebenenfalls das Pyrometer zu kalibrieren.

## 4. Untersuchungen zur Korrosion von PCA durch Metallhalogenidschmelzen

### 4.1 Isotherme Auslagerungsexperimente

Bei der Untersuchung zur Löslichkeit von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Mischungen lampenrelevanter Salze war es das Ziel, einige Lampenbedingungen zu simulieren. Aus diesem Grund wurden als  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Quelle Lampenbrenner aus PCA eingesetzt. Durch Verwendung der PCA-Lampenbrenner können gleichzeitig Transportprozesse beobachtet werden. So können zwei Fragestellungen beantwortet werden. Für die Auslagerungsexperimente im thermischen Gradienten wurden längere Ampullen eingesetzt. Die Maße der Auslagerungsampullen zeigt Abbildung 4.1.

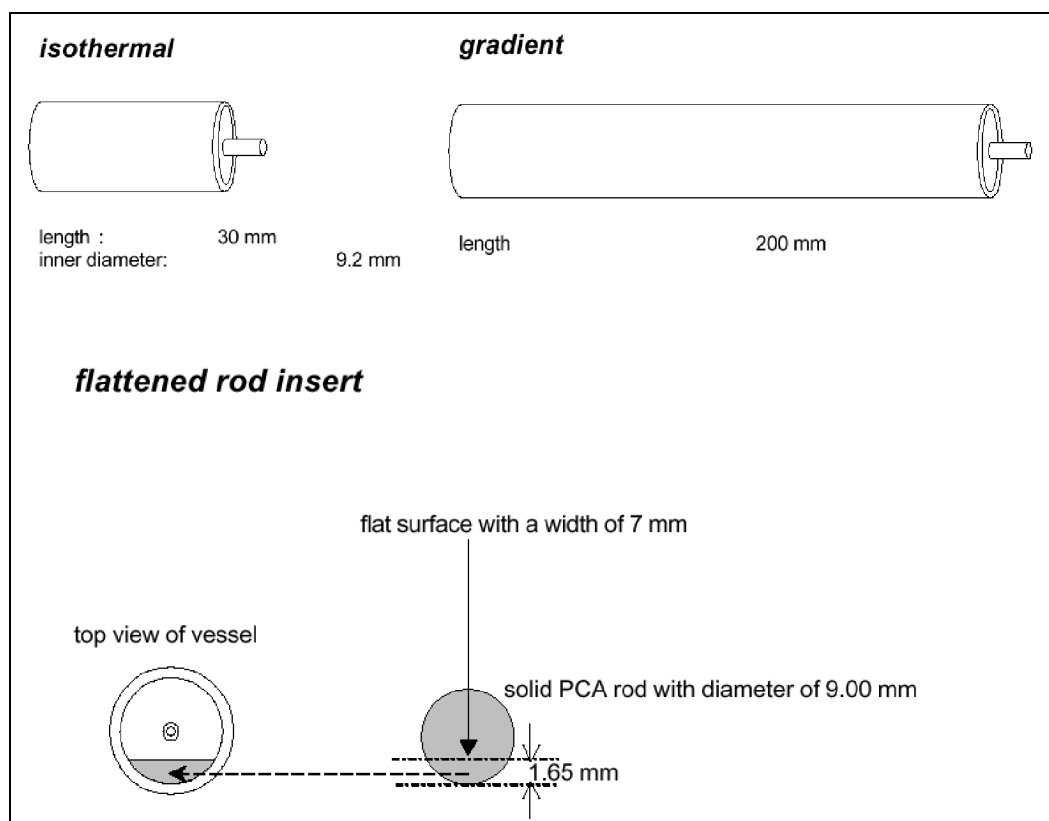


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Auslagerungsampullen  
(Central Development Lighting, Philips, Eindhoven)

Die Auslagerungsampullen wurden mit der Fa. Philips zusammen entwickelt. Für Vorversuche zum System NaI-DyI<sub>3</sub> wurden die 30 mm langen Ampullen [Abbildung 4.1] verwendet. Diese waren, wie die Gradientenampullen mit einem Steg aus PCA versehen, auf dessen glatter Oberfläche die Korrosionserscheinungen elektronenmikroskopisch besonders gut beobachtet werden konnten.

Für die anschließenden Auslagerungsexperimente zur Ermittlung der Gesamtlöslichkeiten wurden ähnliche, zylindrische Lampenbrenner wie in Abbildung 4.1 verwendet. Sie unterschieden sich nur durch ihre Länge von 14,9 mm.

#### 4.1.1 Versuchsaufbau

Die Auslagerung der isothermen Proben wurde in einem speziell zu diesem Zweck geplanten und getesteten Versuchsstand durchgeführt. Aufgrund der hygroskopischen Eigenschaften der verwendeten Salze lagerten diese in einem Handschuhkasten. Dort fand auch die Mischung der einzelnen Komponenten zu der verlangten Zusammensetzung sowie die Befüllung der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ampullen statt. Der Einfüllstutzen der Proben wurde nach dem Befüllen mit einem Schmelzglas bestehend aus den Komponenten Na, Dy, Si und O verschlossen. Das Schmelzglas wird ebenfalls in den kommerziell erhältlichen PCA-Lampen verwendet. Während es bei einer Temperatur von 900°C über die gesamte Lebensdauer einer Lampe die Verdampfung der Salze verhindert und somit unter den Bedingungen gasdicht ist, wurde es bei den Auslagerungsexperimenten einer Temperatur von bis zu 1128 °C ausgesetzt. Um bei den hohen Auslagerungstemperaturen eine Korrosion des Schmelzglases durch den Luftsauerstoff zu verhindern, mussten die Versuche unter einer Argon-Atmosphäre durchgeführt werden. Außerdem ist PCA bei hohen Temperaturen durchlässig für Sauerstoff. Würde die Schutzatmosphäre durch einen Argonstrom eingebracht werden, induzierte man durch das kältere anströmende Argon einen thermischen Gradienten. Um möglichst isotherme Bedingungen zu schaffen, wurde deshalb der Ofen an die Seitenwand der Handschuhbox installiert, so dass in der Ofenkammer dieselbe Schutzatmosphäre herrschte wie in der Box. Des Weiteren bietet der Versuchsaufbau den Vorteil, dass hygroskopische Proben direkt in den Ofen gebracht werden können, ohne aus der Handschuhbox geschleust werden zu müssen.

Der Ofen (Firma Prüfer, Neuss) ist mit jeweils drei Heizelementen versehen, die sich waagerecht unter und über der Ofenmuffel befinden. Die Muffel wird durch Schrauben im Innern der Handschuhbox an deren Außenwand angezogen. Auf die Schrauben wird im Innern der Handschuhbox ein Deckel gesetzt, um den Ofen während des Betriebes zu verschließen. Sowohl der äußere Teil der Muffel, der an der Handschuhbox installiert wird, als auch der Deckel wurden mit einer Wasserkühlung versehen, um ein zu starkes Aufheizen der Seitenwand zu vermeiden. So steigt die Temperatur im Inneren des Handschuhkastens bei einer maximalen Betriebstemperatur des Ofens von 1200 °C nicht über 30 °C. Der Deckel, der den Ofen verschließt, ist mit 16 Öffnungen versehen durch die Thermoelemente in jeden Bereich der Ofenkammer positioniert werden können. Durch eine dieser Öffnungen wird auch das Thermoelement zur Messung der Ist-Temperatur geführt. Die drei Heizzonen werden über eine Kaskadenregelung gesteuert. Durch die Selbstoptimierung der Temperaturregelung im Vorfeld der Experimente wurden die Heizelemente nahe der Handschuhbox höher geregelt, um die Wärmeverluste durch die Wasserkühlung auszugleichen. In dem Handschuhkasten befindet sich ein Digital-Multimeter (Fa. Keithley), welches die Spannung der Thermoelemente misst und an einen Rechner außerhalb des Handschuhkastens weitergibt. Der Rechner ist mit einer IEEE-Karte ausgestattet. Durch Verwendung der Software TestPoint kann in beliebiger Reihenfolge und in beliebigen Intervallen die Temperatur jedes Kanals registriert werden. Abbildung 4.2 zeigt den gesamten Versuchsstand. Abbildung 4.3 die Verbindung zwischen Muffel und Handschuhbox.

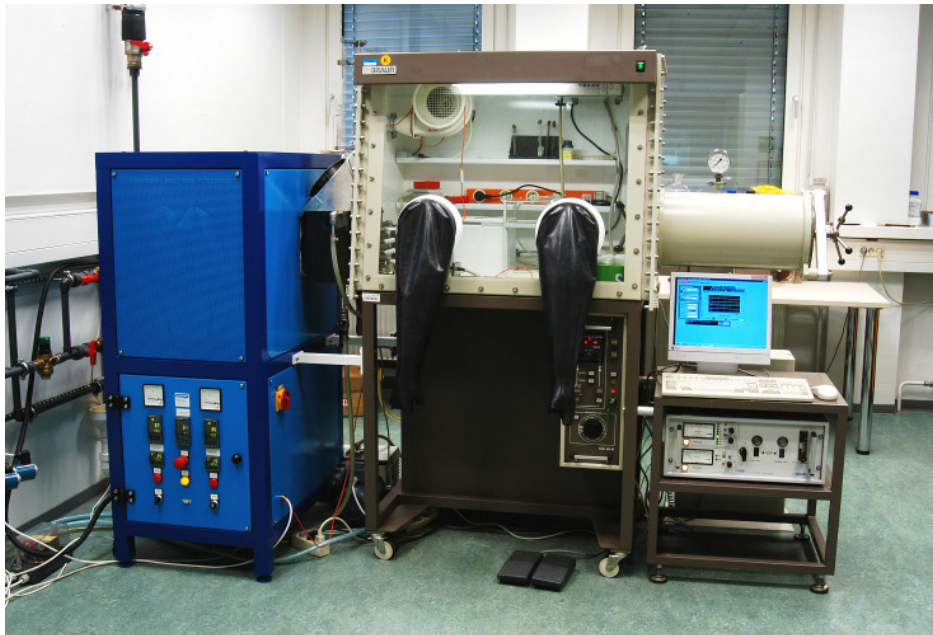


Abbildung 4.2: Versuchsstand zur Auslagerung isothermer Proben

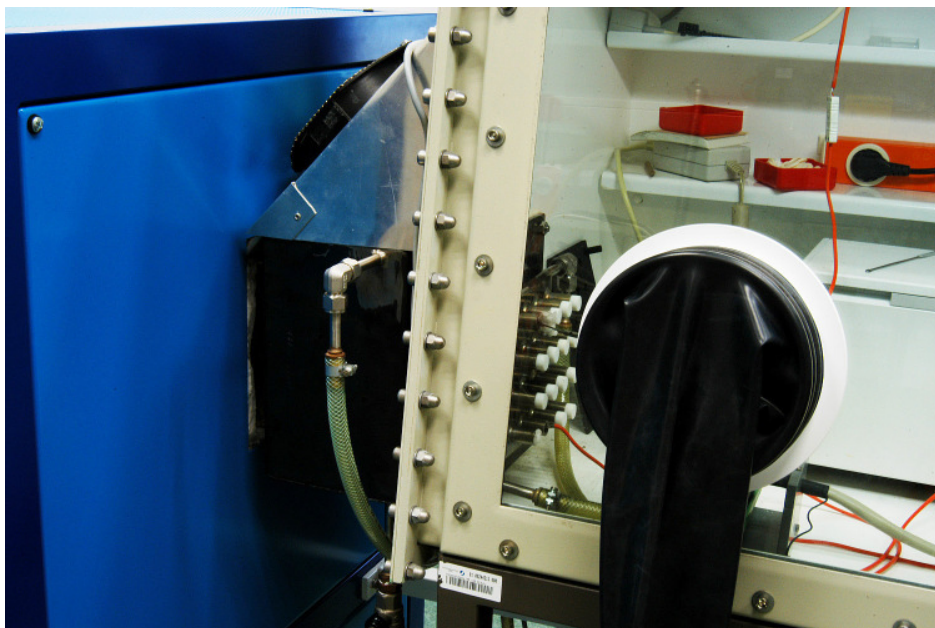


Abbildung 4.3: Verbindung Ofenmuffel/Handschuhkasten

Während der Versuche wurde das Thermoelement auf die Position der Ampullen im Ofen geschoben. Um einen etwaigen Gradienten zu registrieren, wurde eine Temperaturmessung 1 cm weiter in Richtung Wasserkühlung durchgeführt. Dies entspricht in etwa dem Durchmesser einer Ampulle. Dabei konnte ein Temperaturunterschied von 3-5 K registriert werden.



### 4.1.2 Analysemethoden (Schmelze, PCA)

Nach der Auslagerung der Proben wurde zunächst ihr Inhalt analysiert. Dazu wurden die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ampullen von außen mit destilliertem Wasser gereinigt, um eine Kontamination der späteren Lösung durch Kondensate auf der Oberfläche der Ampullen zu verhindern. In einigen Fällen wurden die Ampullen im Gegenlicht fotografiert, um die Verteilung der Schmelze in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung aufzuzeigen. Dabei wurde deutlich, dass die Schmelze sich auf der kälteren Seite befindet und je nach Zusammensetzung an der Innenwand nach oben gekrochen war. Um die Salze im Innern analysieren zu können, mussten die Proben mit einer Diamanttrennscheibe angesägt und anschließend gebrochen werden. Dabei wurde bewusst auf Wasser zur Kühlung der Trennscheibe verzichtet, um die Auflösung der Salze zu vermeiden. Die kürzeren isothermen sowie die längeren Gradientenproben wurden in zwei Teile getrennt. Beide Segmente der isothermen Proben dienten einer Analyse, während die zwei Segmente der Gradientenproben einzeln analysiert wurden. Die beiden Teile der Ampullen kamen als Ganzes in einen mit destilliertem Wasser gefüllten Quarzglasbecher. Die wässrige Lösung wurde mit  $\text{HNO}_3$  (65 mol-%) angesäuert und für 6 Stunden auf 60 °C erhitzt. Nach dem Abdekantieren der Lösung konnten mit Hilfe der Methode der ICP/AES die Gehalte der Kationen Na, Dy, Ce, Ca und Al quantitativ bestimmt werden. Zur Herstellung der notwendigen Eichlösungen wurden die gleichen Salze verwendet, mit denen auch die Ampullen gefüllt wurden.

Nachdem die Proben ausgelaugt waren, wurden Oberflächenuntersuchungen durchgeführt. Dazu diente ein Rasterelektronenmikroskop (LEO 1530 (Gemini), INCA, Crystal). Das Elektronenmikroskop mit einer Analytik von Oxford Instruments (ISIS Link 300 mit HP-Ge Detektor) erlaubt eine Auflösung bis zu wenigen Nanometern. Die Wände der Proben wurden hinsichtlich möglicher Korrosionserscheinungen auf ihrer Oberfläche untersucht. Einige Proben wurden gebrochen und im Anschnitt betrachtet, um die Neubildung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu zeigen.

Begleitend zu den befüllten Proben wurden Blindproben ohne Füllung ausgelagert und genauso analysiert. Bei der chemischen Analyse dieser Blindproben ergab sich ein Mittelwert für Al in der Lösung von 2 µg für die isothermen und 5µg für die Gradientenampullen. Diese Blindwerte wurden bei der Berechnung der Al-Gehalte in den Proben subtrahiert, um den Einfluss der  $\text{HNO}_3$ -sauren Lösung auf das PCA zu

berücksichtigen. Die Korngröße des PCA eines fabrikneuen Brenners beträgt in der Regel 10 bis 20  $\mu\text{m}$  [Abbildung 4.4].

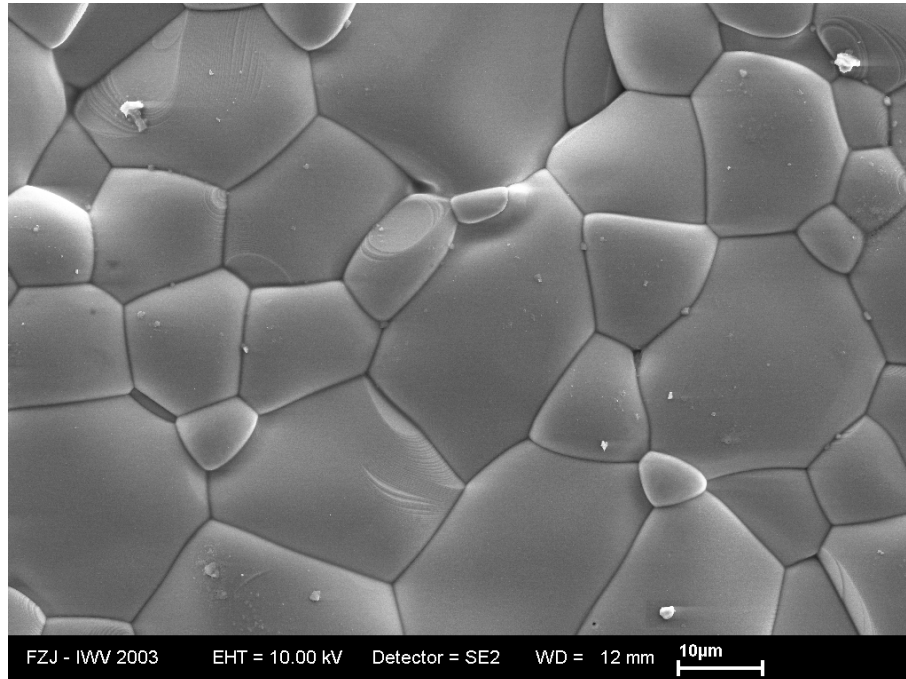


Abbildung 4.4: PCA-Oberfläche eines fabrikneuen Brenners

### 4.1.3 Vorbemerkungen

Die Ergebnisse einiger Vorversuche zeigten hohe Aluminiumkonzentrationen im System NaI-DyI<sub>3</sub> nach 200 h Auslagerung bei 1400 K, die durch weitere Versuche nicht bestätigt werden konnten. Diese hohen Werte standen in keinem Zusammenhang mit der Zusammensetzung der eingewogenen Salzmischung. Es konnte beobachtet werden, dass sich die hohen Aluminiumkonzentrationen auf Proben beschränkten, aus denen durch Undichtigkeiten ein Grossteil der Salzmischung verdampfte. Diese Beobachtung konnten in allen untersuchten Systemen gemacht werden. Daher soll an dieser Stelle der Begriff der Wiederfindungsrate eingeführt werden. Dieser beschreibt das prozentuale Verhältnis zwischen der eingewogenen Menge und der anschließend analysierten Salzmenge. In Abbildung 4.5 sind am Beispiel des Systems NaBr-DyBr<sub>3</sub> alle Aluminiumgehalte und Wiederfindungsraten der Proben aufgetragen.

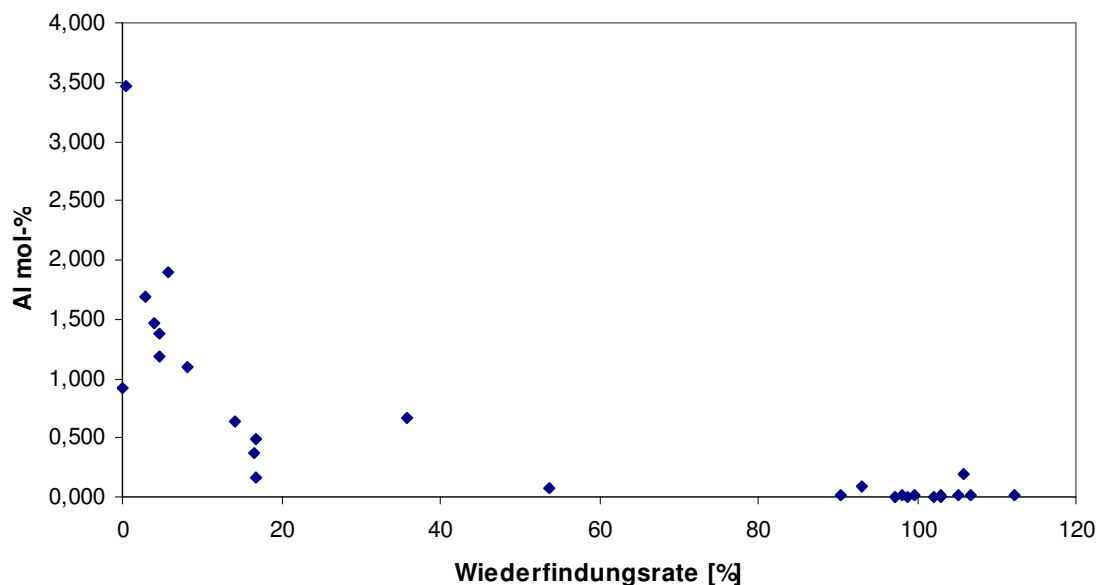


Abbildung 4.5: Al-Gehalte im System NaBr-DyBr<sub>3</sub> gegenüber der Wiederfindungsrate von NaBr

Zunächst liegt die Vermutung nahe, dass sich die Na-Komponente durch ihren höheren Dampfdruck schneller gegenüber der Dy- bzw. Ce-Komponente abreichert. Dann sollten die ermittelten Al-Gehalte, denen einer reinen LnX<sub>3</sub>-Mischung (Ln=Dy, Ce; X = Br, I) gleichkommen. Jedoch konnte beobachtet werden, dass die analysierten Al-Gehalte, wenn sie sowohl auf die Einwaage als auch auf die Analyse bezogen werden, relativ wie absolut, höher als in reinen LnX<sub>3</sub>-Mischungen liegen. Eine mögliche

Erklärung dafür ist der Druck in den Auslagerungsampullen. Unter den Bedingungen einer geschlossenen Ampulle beträgt der Gesamtdruck einige Bar. In der Gasphase stellt  $\text{AlI}_3$ , die Al-Spezies mit dem höchsten Partialdruck. Verdampfen die Salze nun in offenes System, bleibt zu vermuten, dass sich flüssige bzw. feste Al-Komponenten bilden, die aufgrund ihres geringeren Dampfdruckes in der Ampulle verbleiben. Da diese Komponenten von der chemischen Analyse erfasst werden, kann es sich nicht um  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder die Dy-Aluminate handeln, da diese in  $\text{HNO}_3$ -sauren Lösungen nicht angegriffen werden. Es muss sich demnach um Aluminiumoxyiodide handeln, zu denen es in der Literatur noch keine Angaben gibt.

Hieraus wird deutlich, wie wichtig es bei der Beurteilung von Al-Gesamtlöslichkeiten ist, nur Salze zu analysieren, die unter den idealen Bedingungen eines geschlossenen Systems ausgelagert wurden.

Die ermittelten Löslichkeitsdaten aller Systeme können dem Tabellenwerk in Anhang I entnommen werden.

#### 4.1.4 Ergebnisdarstellung zum System NaI-DyI<sub>3</sub>

Im quasibinären Systems NaI-DyI<sub>3</sub> wurden erste Vorexperimente durchgeführt. Diese sollten die Frage nach der Dauer der Gleichgewichtseinstellung des Gesamtsystems beantworten. Hierzu wurde eine äquimolare NaI-DyI<sub>3</sub> Mischung über 50, 200 und 500 h isotherm bei 1400 K ausgelagert und die Werte der chemischen Analysen verglichen.

Es zeigt sich, dass die Aluminiumgehalte zwischen 50 und 200 Stunden isothermer Auslagerung noch ansteigen. Eine Auslagerungsdauer von 500 h hat keinen weiteren Einfluss auf dem Al-Gehalt [Tabelle 4.1]. Daher wurden alle Proben über eine Dauer von 200 h ausgelagert.

Tabelle 4.1: Al-Gehalte einer äquimolaren NaI-DyI<sub>3</sub>-Mischung nach 50, 200 und 500 Stunden

Auslagerungsdauer [h]	Al-Gehalt [mol-%]
50	0,0090
200	0,0407
500	0,0406

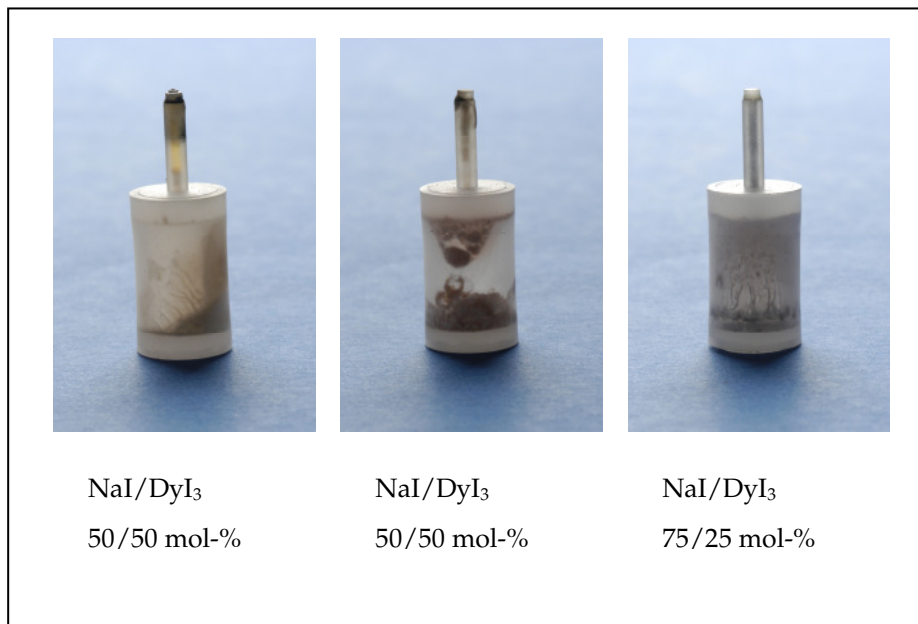


Abbildung 4.6: Schmelzverteilung im System NaI/DyI<sub>3</sub> nach Auslagerung (1400 K, 200h)

Nach dem die Auslagerung der Proben beendet war, konnte beobachtet werden, dass sich die NaI-DyI<sub>3</sub>-haltigen Schmelzen, an die der Wasserkühlung zugewandten Brennerseite anschniegten. In Abschnitt 4.1.7 wird sich im Vergleich mit Proben des NaI-CaI<sub>2</sub> und NaI-DyI<sub>3</sub>-CaI<sub>2</sub>-Systems zeigen, dass dieses Verhalten mit der Schmelzzusammensetzung in Verbindung steht. Abbildung 4.6 zeigt zwei Proben der äquimolaren Zusammensetzung NaI-DyI<sub>3</sub> und eine der Zusammensetzung NaI-DyI<sub>3</sub> (75/25) nach der Auslagerung.

Dass die in Abbildung 4.6 gezeigte Verteilung der Salze das Ergebnis der Kondensation am kältesten Punkt des Brenners ist, kann ausgeschlossen werden, da die Temperaturverteilung bei den Proben aller Systeme dieselbe war. Das Verhalten der Schmelze hinsichtlich der Benetzbarkeit des PCA soll im Kapitel [6] mit Hinblick auf die Korrosion diskutiert werden.

Im System NaI-DyI<sub>3</sub> wurden insgesamt 41 Proben ausgelagert. Davon 24 bei 1400 K und 17 bei 1300 K. Aus der Abbildung 4.7 geht hervor, dass die Al-Gehalte bei einer Auslagerungstemperatur von 1400 K stetig in Richtung DyI<sub>3</sub>-reicherer Zusammensetzungen ansteigen. Einige reine NaI-Proben zeigten nach der Subtraktion des Blindwertes von 2 µg eine Löslichkeit von Null mol-%. Abbildung 4.8 zeigt die gemessenen Gesamtlöslichkeiten im System NaI-DyI<sub>3</sub> mit einer anderen Skalierung, um

den Trend zu höheren Löslichkeiten mit steigendem Gehalt an  $\text{DyI}_3$  in der Mischung herauszustellen.

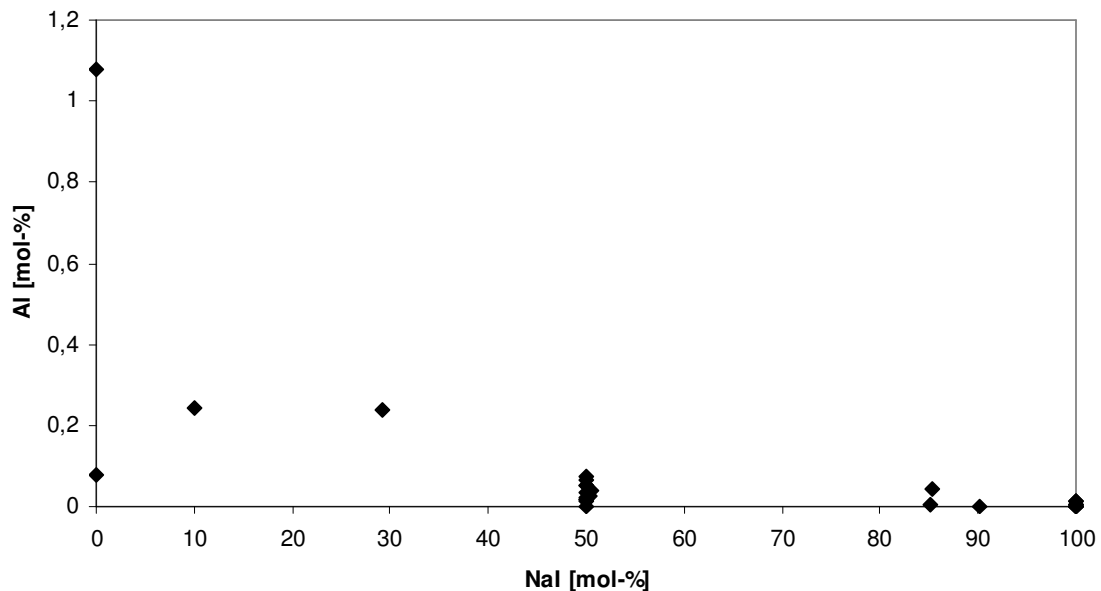


Abbildung 4.7: Aluminium-Gesamtgehalte (Schmelze und kondensierte Gasphase) der Mischungen des Systems NaI- $\text{DyI}_3$  nach 200 h Auslagerung bei 1400K.

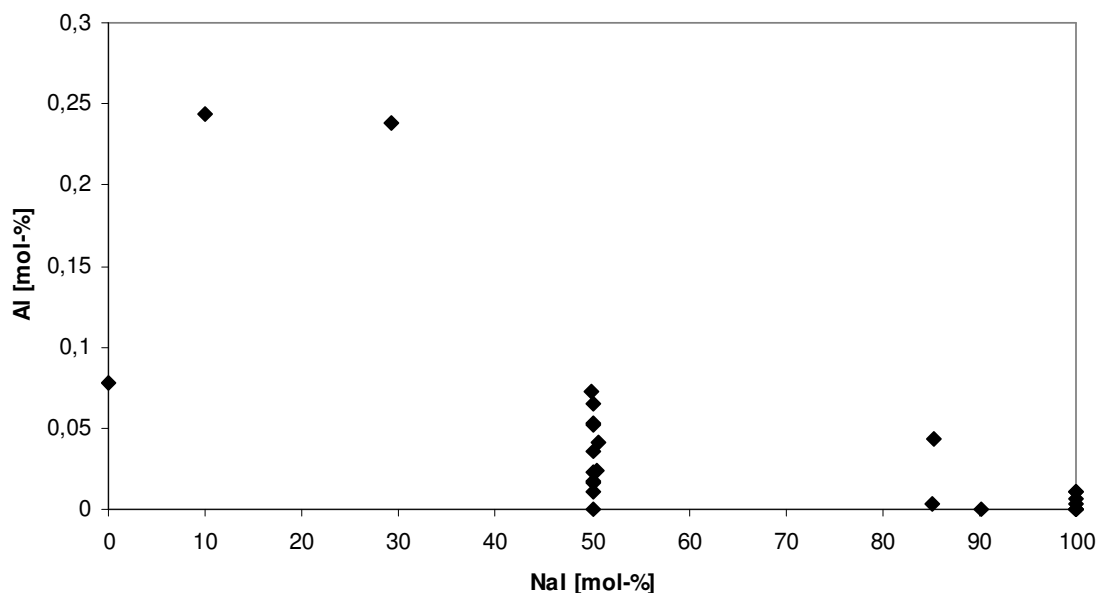


Abbildung 4.8: Wie Abbildung 4.7 mit geänderter Skalierung

Die Experimente im System NaI- $\text{DyI}_3$  bei 1300 K führten zu Al-Gehalten von  $\sim 2 \mu\text{g}$ . Das bedeutet, dass nach Abzug des Blindwertes von  $2 \mu\text{g}$  die Löslichkeit bei Null liegt. Dieses Ergebnis wird in Abschnitt 4.1.7 diskutiert.

### Korrosionsphänomene im System NaI-DyI<sub>3</sub> (200 h, 1400)

Nach dem die kondensierten Salze bei der chemischen Analyse aus den Ampullen herausgelöst waren, konnten diese zur weiteren Nachuntersuchung vorbereitet werden. Dazu wurden sie je nach Bedarf zerkleinert und anschließend mit destilliertem Wasser gereinigt.

Im Folgenden sollen die beobachtbaren Korrosionsphänomene in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und den Auslagerungsbedingungen für das System NaI-DyI<sub>3</sub> erläutert werden.

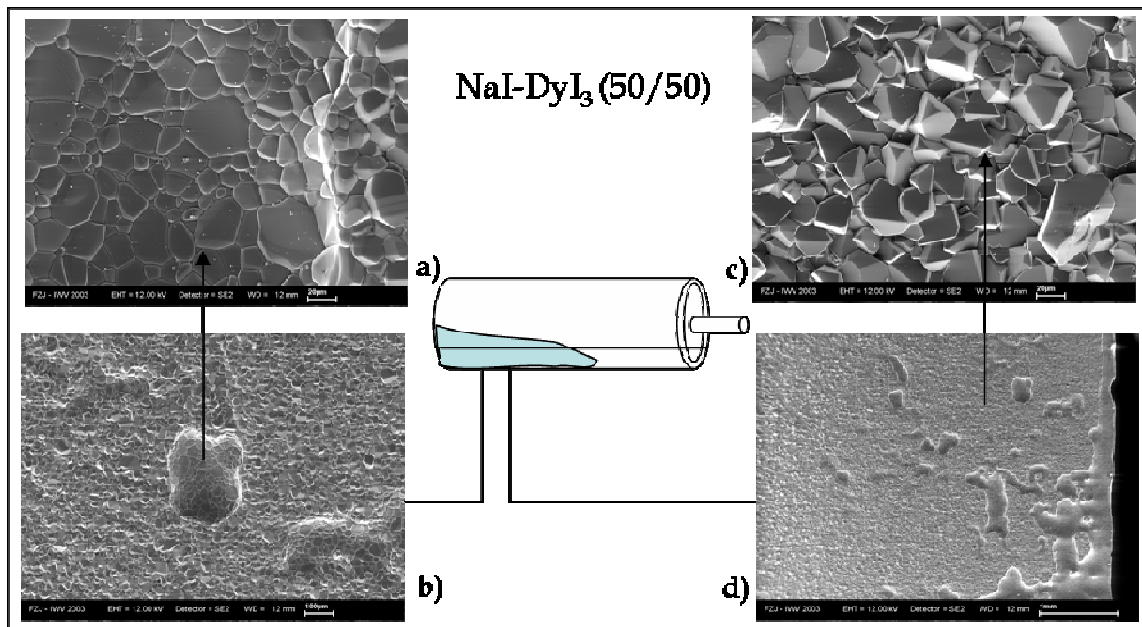


Abbildung 4.9: NaI-DyI<sub>3</sub> : Korrosionsangriff bei horizontaler Auslagerung (1400 K, 200h)

Die Proben zeigten makroskopische Anzeichen eines Korrosionsangriffes. Die ersten untersuchten Ampullen waren mit einem Steg aus PCA versehen und wurden horizontal ausgelagert. Dabei befand sich die Schmelze, wie es in Abbildung 4.9 schematisch dargestellt ist, an der kältesten Stelle in der Ampulle. Der PCA-Steg zeigt deutlich Anzeichen der Auflösung (Bild a-d). Diese sind über den gesamten Bereich, wo sich die Schmelze befand, verteilt. Direkt neben diesen Gruben und Kanälen, wo die Auflösung zu beobachten ist, zeigt sich ein Korngrößenwachstum der umgebenen PCA-Kristalle (Bild a; Korngröße >20μm), einhergehend mit der deutlichen Ausbildung ideomorpher Kristallflächen (Bild d).

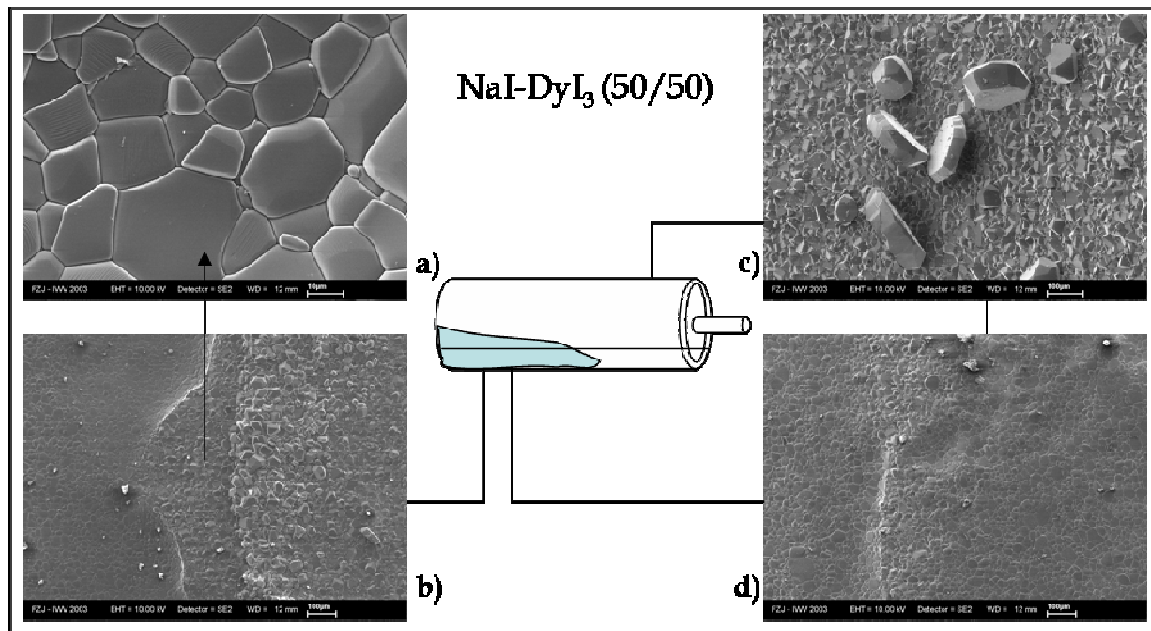


Abbildung 4.10: NaI-DyI<sub>3</sub> : Korrosionsangriff bei horizontaler Auslagerung (1400 K, 200h)

Die Abbildung 4.10 zeigt ebenfalls eine Probe äquimolarer Zusammensetzung. Dabei zeigen die beiden unteren Fotos im linken Bereich den Korrosionsangriff sowie den Verlauf der Schmelzgrenze, an deren Rand sich größere Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kristalle abgeschieden haben. Diese Form der Abscheidung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> an einer Drei-Phasen-Grenze (Schmelze, Gasphase und PCA) zeigt sich in den folgenden Kapiteln immer wieder und wird in Abschnitt 4.1.7 diskutiert. Die Bereiche, in denen PCA gelöst wurde, zeigen eine glatte Oberfläche, die der eines fabrikneuen Brenners gleicht (vergl. Abbildung 4.9 Bild a, links oben und Abbildung 4.4). Für die ersten hier besprochenen Proben kann ein thermischer Gradient von etwa 15 K angenommen werden, der sich durch die horizontale Auslagerung ergab. In heißeren Wandbereichen, die nur mit der Gasphase in Kontakt standen, wuchsen große ideomorphe Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Kristalle (Bild c, ca. 150µm). Diese Form der Abscheidung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus der Gasphase in heißeren Bereichen der Ampullen konnte vor allem bei den Experimenten im thermischen Gradienten beobachtet werden (vergl. Abschnitt 4.2.1).



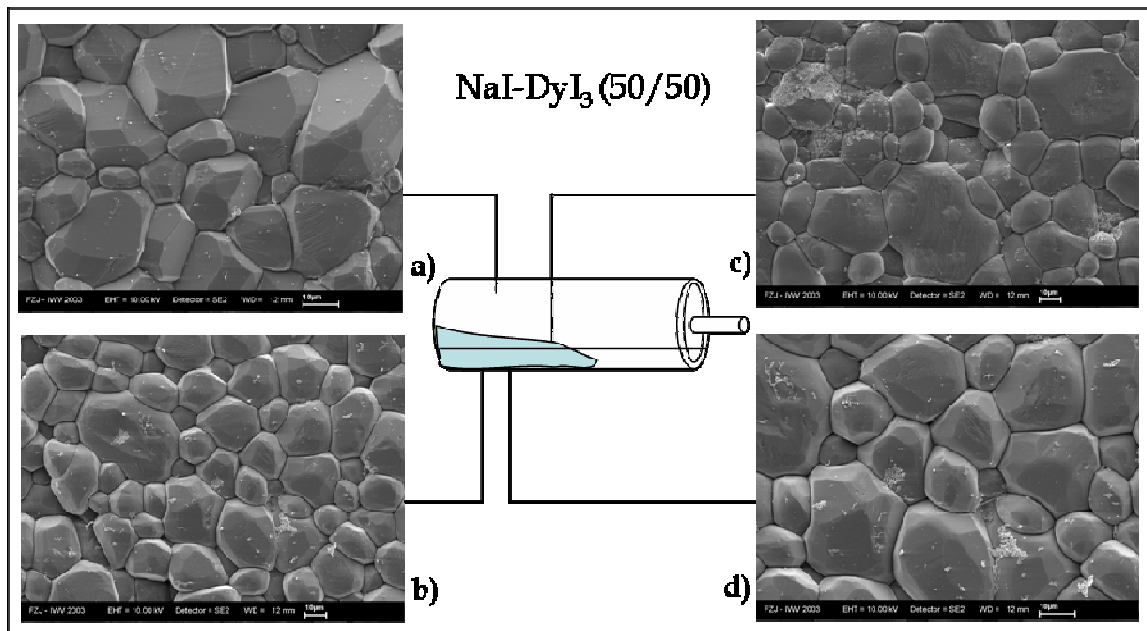


Abbildung 4.11: NaI-DyI<sub>3</sub> : Korrosionsangriff bei horizontaler Auslagerung (1400 K, 200h)

Abbildung 4.11 verdeutlicht an einer Probe identischer Zusammensetzung, wie komplex die Interpretation von Korrosionsphänomenen in einigen Fällen sein kann. Die vier Aufnahmen wurden alle im Bereich der Schmelzbedeckung gemacht. Während die Kristalle in den unteren Aufnahmen eher gerundet erscheinen und somit korrodiert, zeigen die oberen Aufnahmen deutliche Kristallflächen. Die Korngröße bleibt dabei mit durchschnittlich 15-20 µm, die eines unbehandelten PCA-Brenners. Ein Wachstum der Kristalle ist demnach nicht zu verzeichnen. Es kann auch angenommen werden, dass die Kristallflächen durch Auflösung deutlicher in Erscheinung treten. Daher soll bei der Interpretation aller Proben die Prämisse aufgestellt werden, dass von einem chemischen Transport über die Schmelze nur in Verbindung eines Kristallwachstums gesprochen wird. Auf einen Transport über die Schmelze kann jedoch geschlossen werden, wenn sich Kristalle mit deutlichen Kristallflächen in bimodaler Verteilung finden lassen, da die Ausprägung der Kristallflächen durch Auflösung gleichmäßig alle Kristalle betreffen sollte.

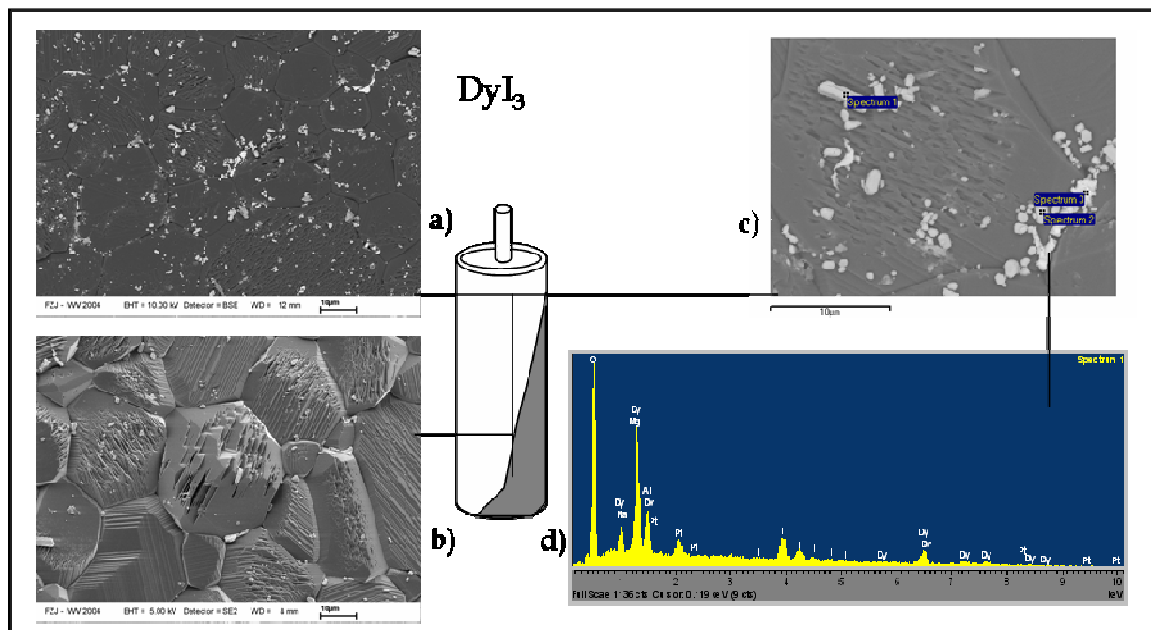


Abbildung 4.12: Reines  $\text{DyI}_3$ : Korrosionsangriff bei vertikaler Auslagerung (1400 K, 200h)

Die nachfolgenden Proben wurden vertikal ausgelagert, da sie keinen PCA-Steg besaßen und somit auch der thermische Gradient auf 3-5 K gesenkt werden konnte. Es soll im Folgenden auf den Korrosionsangriff in Abhängigkeit von der Zusammensetzung im System  $\text{NaI-DyI}_3$  eingegangen werden. Die Abbildungen sind mit einer schematischen Darstellung der Schmelzposition versehen, die sich aus der vertikalen Auslagerung ergibt. Abbildung 4.12 zeigt eine Ampulle, die mit reinem  $\text{DyI}_3$  befüllt war. Die Aufnahmen wurden am Boden der Ampulle gemacht, wo sich während der Auslagerung die Schmelze befand. Die helleren Phasen konnten mit Hilfe des SEM/EDX-Spektrums anhand der Kationenverhältnisse als das Korrosionsprodukt  $\text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  identifiziert werden. Die Phasen liegen auf korrodierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Körnern. Die Bereiche der Brennerwand, die nur im Kontakt zur Gasphase stand, zeigt keinerlei Anzeichen von Korrosion oder Abscheidung. Auch innerhalb der Schmelzbereiches kann keine Abscheidung beobachtet werden.

An den Proben, die mit reinem  $\text{NaI}$  befüllt waren, konnte weder ein korrosiver Angriff noch eine Ausscheidung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erkannt werden. Die Oberfläche, einer mit reinem  $\text{NaI}$  ausgelagerten Ampulle, gleicht Abbildung 4.4.

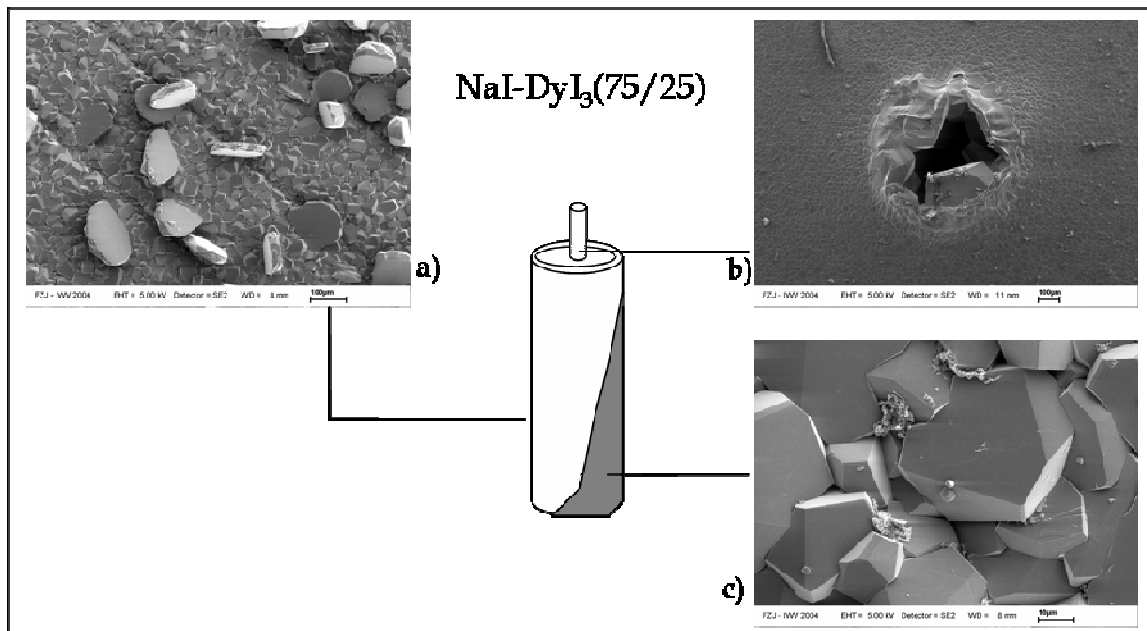


Abbildung 4.13: NaI-DyI<sub>3</sub> (3:1): Korrosionsangriff bei vertikaler Auslagerung (1400 K, 200h)

Abbildung 4.13 zeigt eine Ampulle, die mit einer Mischung der Zusammensetzung NaI/DyI<sub>3</sub> von 75/25 mol-% ausgelagert wurde. Im Bereich der Schmelze konnte eine bimodale Korngrößenverteilung (Bild c) beobachtet werden, die auf ein Kristallwachstum durch Transport von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> schließen lässt. An der gegenüberliegenden Brennerwand im heißeren Bereich der Ampulle finden sich größere, einzelne Kristalle, die aus der Gasphase abgeschieden wurden. In einer Vielzahl der Ampullen lassen sich Abscheidungen am Rand des Einfüllstutzens (Bild b) beobachten, die ebenfalls aus der Gasphase stammen. Die Oberfläche des PCA rund um den Einfüllstutzen ist repräsentativ für alle isothermen Proben. Die Kristalle ragen nicht aus dem Verband heraus; die Oberfläche ist relativ strukturlos. Insgesamt ist der korrosive Angriff wesentlich geringer als der der äquimolaren Mischung.

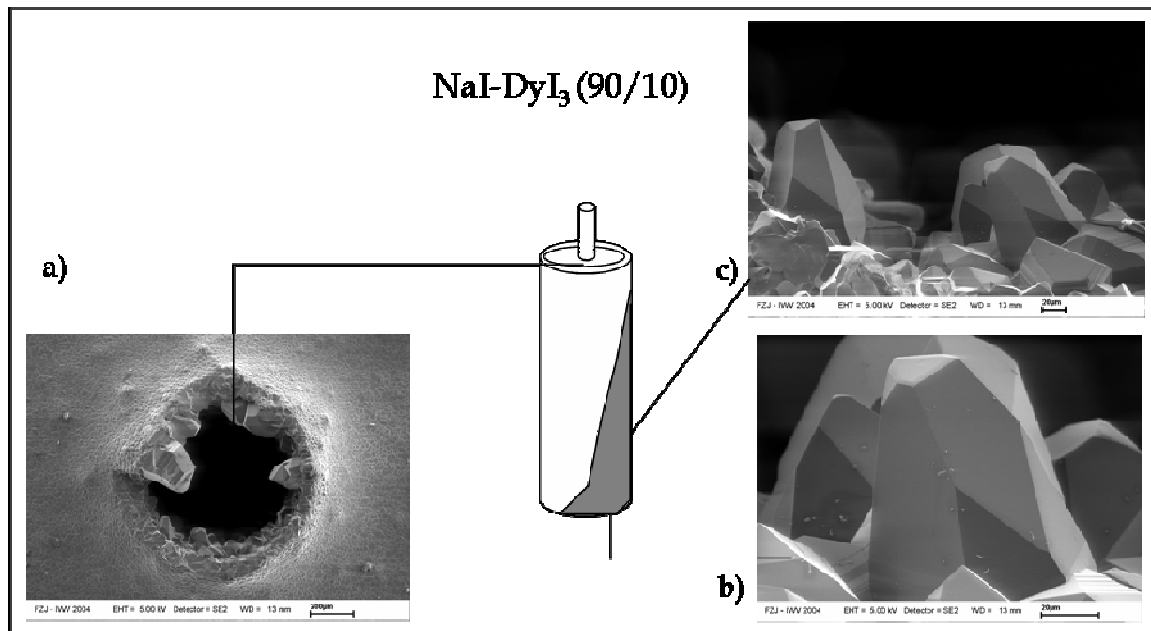


Abbildung 4.14: NaI-DyI<sub>3</sub> (90/10): Korrosionsangriff bei vertikaler Auslagerung (1400 K, 200h)

Abbildung 4.14 zeigt die Oberfläche einer Ampulle, die mit der Zusammensetzung NaI-DyI<sub>3</sub> (90/10) gefüllt war. Deutlich zu sehen sind die aus der Gasphase ausgeschiedenen Kristalle am Rand des Einfüllstutzens (links) sowie die geglättete Oberfläche rund um den Einfüllstutzen. Die Kristalle, die im schmelzbedeckten Bereich gewachsen sind, heben sich deutlich von der Oberfläche ab. Mit ca. 70 μm Länge lassen sie deutlich auf ein Kristallwachstum schließen. Eindeutige Korrosionserscheinungen sind jedoch nicht aufzufinden. Proben der äquimolaren Zusammensetzung NaI-DyI<sub>3</sub> (1:1) zeigten oft so starke Korrosionserscheinungen, dass eine rasterelektronenmikroskopische Analyse der Oberfläche nicht sinnvoll gewesen wäre, da durch die detaillierte Betrachtung, der Gesamtüberblick verloren ginge.

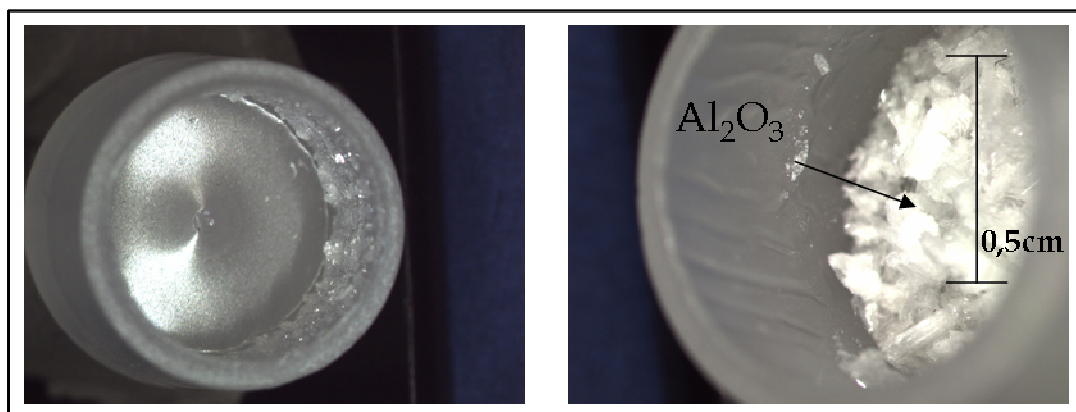


Abbildung 4.15: Deckel und Boden einer Ampulle nach Auslagerung von NaI-DyI<sub>3</sub> (1:1)

In Abbildung 4.15 ist ein in der Mitte durchtrenntes Brenngefäß, das mit dieser Zusammensetzung ausgelagert wurde, zu sehen. Der Boden der Ampulle ist bedeckt mit millimetergrossen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristallen (rechts). Man erkennt die kanalförmigen Korrosionserscheinungen. Die rechte Aufnahme zeigt den Deckel mit der Öffnung des Einfüllstutzens. Die mit Kristallen bedeckte Seite war während des Experiments mit der Schmelze bedeckt. Währenddessen zeigt sich die Innenseite des Deckels strukturlos. Die Oberfläche ist glatt und zeigt weder Spuren der Korrosion noch der Abscheidung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

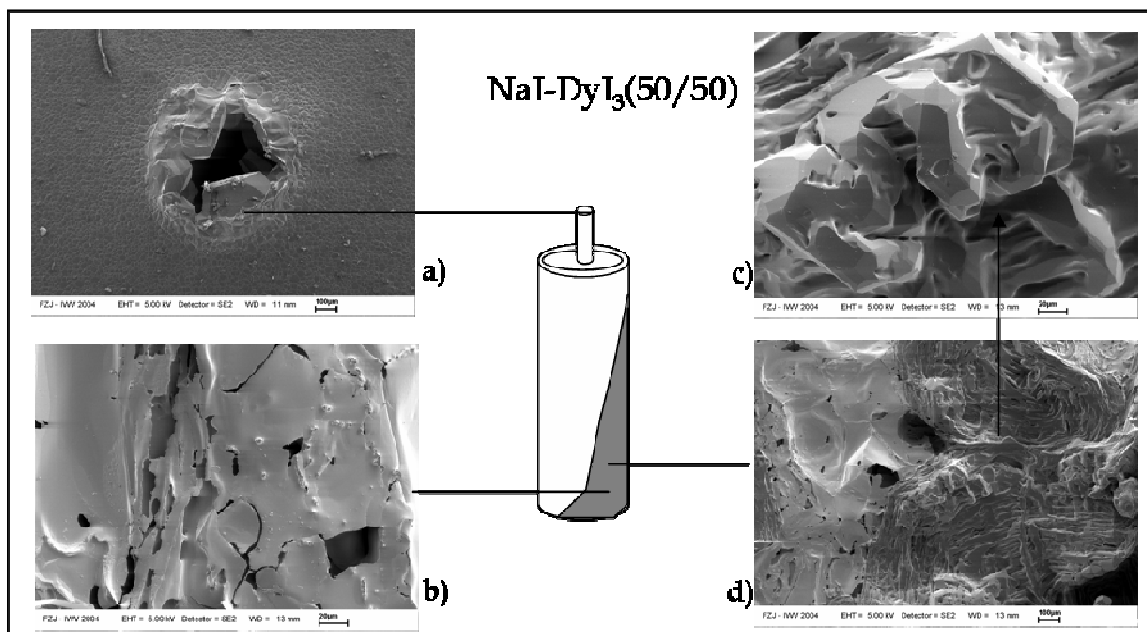


Abbildung 4.16: NaI-DyI<sub>3</sub> (1:1): Korrosionsangriff bei vertikaler Auslagerung (1400 K, 200h)

Abbildung 4.16 zeigt den Boden einer Auslagerungsampulle mit äquimolarer Mischung. Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ausscheidungen sind stufenförmig gewachsen. Bild b zeigt eine dünne Schicht, dessen Chemie nicht eindeutig geklärt werden konnte. Das Spektrum dieser Phase zeigte die Elemente Al, Dy, O und I.

Wieder finden sich aus der Gasphase auskristallisierte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phasen am Rand des Einfüllstutzens.

Das Korrosionsprodukt  $\text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  konnte nur vereinzelt in denen mit reinem  $\text{DyI}_3$  ausgelagerten Ampullen identifiziert werden.

Vergleicht man die analysierten Ampullen, so kann festgestellt werden, dass sich die äquimolare Mischung NaI-DyI<sub>3</sub> (50/50) am aggressivsten gegenüber dem PCA-Wandmaterial verhält. NaI-reichere Proben lassen die Abscheidung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ebenso

erkennen, wenn auch in geringerem Umfang. Es lassen sich hier jedoch kaum Spuren der Auflösung des PCA erkennen. Reine  $\text{DyI}_3$  Schmelzen lassen zwar korrodierte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Körner zurück, können aber keinen Transport über die Schmelze herstellen.

Aus der großen Anzahl der Beobachtungen wurde ein Schema [Abbildung 6.2] entwickelt, das die Prozesse in vertikal ausgelagerten Brennern verständlich macht. Anhand der in den folgenden Abschnitten bearbeiteten Systeme  $\text{NaI-CeI}_3$  und  $\text{NaBr-DyBr}_3$  konnten das Model bestätigt werden. Die horizontal ausgelagerten Ampullen werden bei der Diskussion der Experimente im thermischen Gradienten berücksichtigt [Kap.6].

#### 4.1.5 Ergebnisdarstellung zum System $\text{NaI-CeI}_3$

Im Folgenden soll das quasibinäre System  $\text{NaI-CeI}_3$  betrachtet werden. Zum einen stellt das System  $\text{NaI-CeI}_3$  ein lampenrelevantes Subsystem dar, zum anderen erlaubt es den Vergleich zum ähnlichen System  $\text{NaI-DyI}_3$  und ermöglicht Rückschlüsse auf den Einfluss der beteiligten Seltenerdkomponente.

Das Phasendiagramm wurde von Ohnesorge [4.1] mit Hilfe der DTA-Analyse bearbeitet. Zusätzlich konnten in dieser Arbeit durch Aktivitätsmessungen mit der Methode der Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie die Freien Exzessenthalpien bestimmt werden.

Für die Experimente in der vorliegenden Arbeit wurde insgesamt 18 Zusammensetzungen ( $x\text{NaI} - (1-x) \text{CeI}_3$ ;  $x=0,1-0,9$ ) eingewogen und anschließend über einen Zeitraum von 200 h isotherm bei 1400 K ausgelagert.

Das Ergebnis der chemischen Analyse kann Tabelle I.3 des Anhangs entnommen werden. Bei allen 18 Proben lag die Wiederfindungsrate bei ~100%.

Die Abbildungen 4.17 und 4.18 stellen die Al-Gehalte der Salzmischungen graphisch dar.

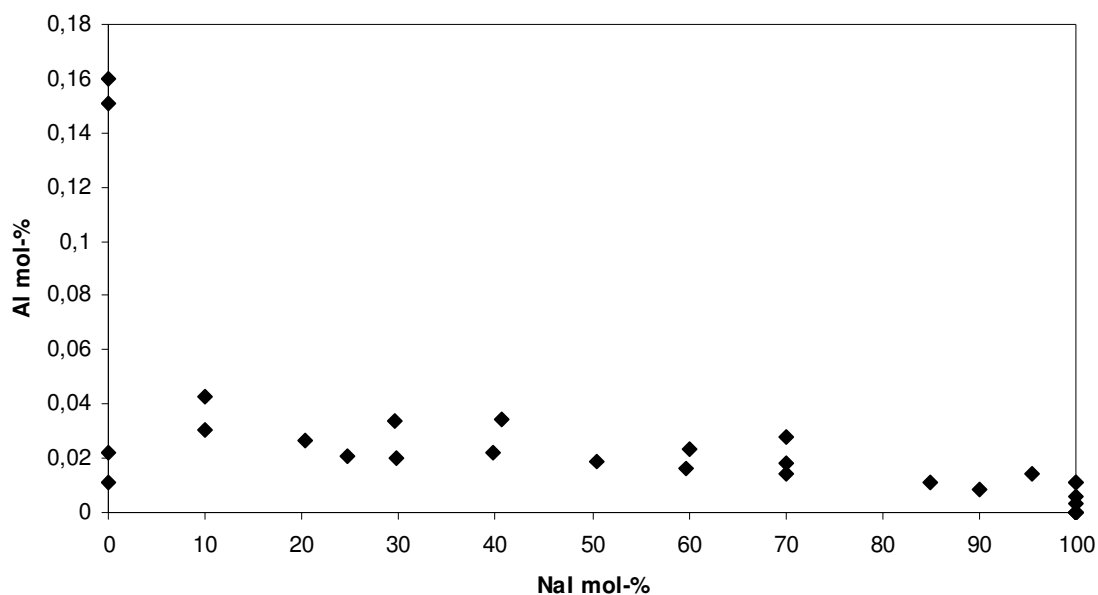


Abbildung 4.17: Aluminium-Gesamtgehalte (Schmelze und kondensierte Gasphase) der Mischungen des Systems NaI-CeI<sub>3</sub> nach 200 h Auslagerung bei 1400 K.

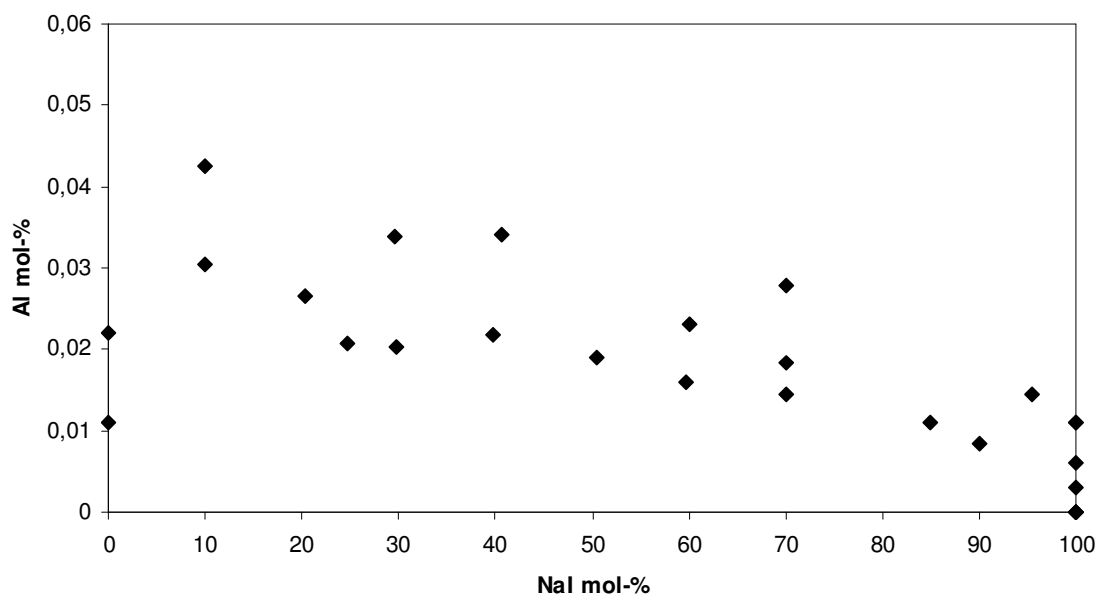


Abbildung 4.18: Wie Abb. 4.17 mit geänderter Skalierung

Die Abbildungen 4.17 und 4.18 bestätigen die Ergebnisse des Systems NaI-DyI<sub>3</sub>. Die Aluminium-Gesamtgehalte steigen stetig zum reinen CeI<sub>3</sub> d.h. zur Seltenerdkomponente hin an.

#### Korrosionsphänomene im System NaI-CeI<sub>3</sub> (1400K)

Nach der chemischen Analyse und dem Öffnen der Ampullen konnten sich größere Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kristalle makroskopisch erkennen lassen, die sich deutlich von der Matrix der PCA-Kristalle in Form und Größe unterscheiden.

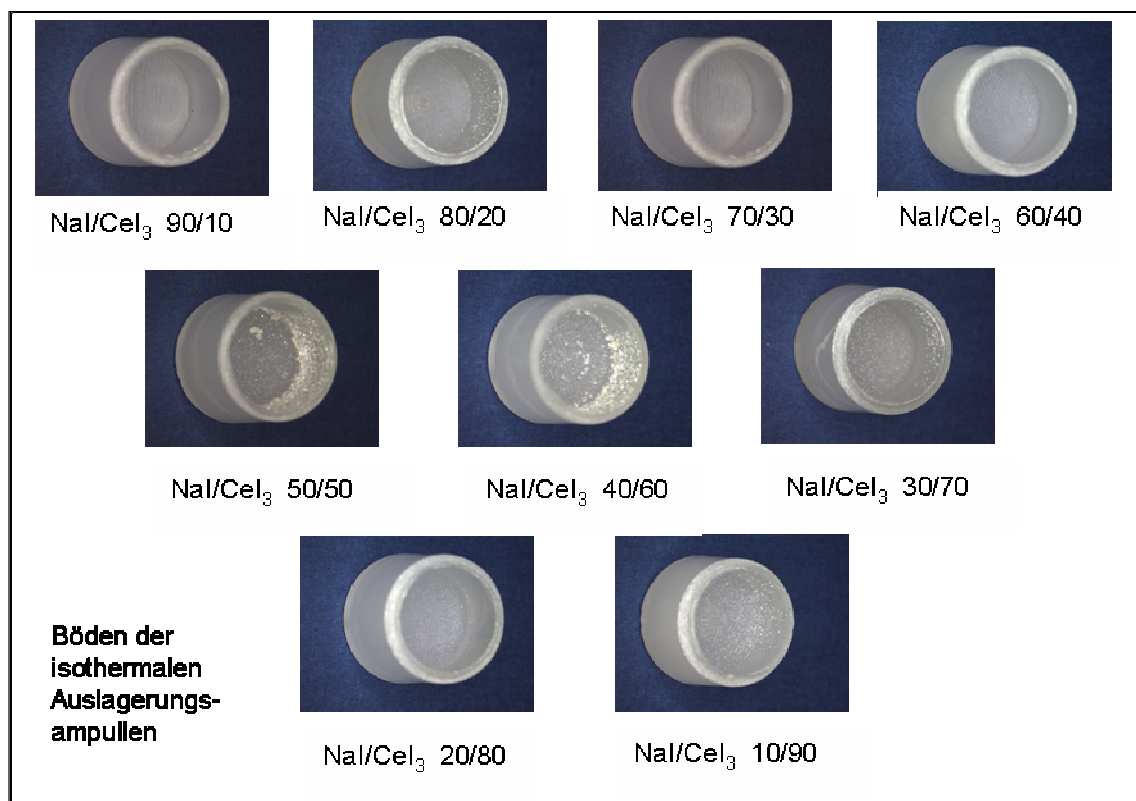


Abbildung 4.19: Aufnahmen der Ampullenböden nach der Auslagerung (1400 K, 200 h)

Abbildung 4.19 zeigt Aufnahmen der Böden der Ampullen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Augenfällig ist, dass sich am Boden der Ampullen, die mit einer äquimolaren (NaI 50 mol-%/CeI<sub>3</sub> 50 mol-%) und einer Mischung der Zusammensetzung NaI 40 mol-%/CeI<sub>3</sub> 60 mol-% befüllt waren, die meisten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Abscheidungen gebildet haben.

Rein phänomenologisch kann ein Korrosionsmaximum in diesen Ampullen erkannt werden. Dennoch bedarf es der elektronenmikroskopischen Analyse.



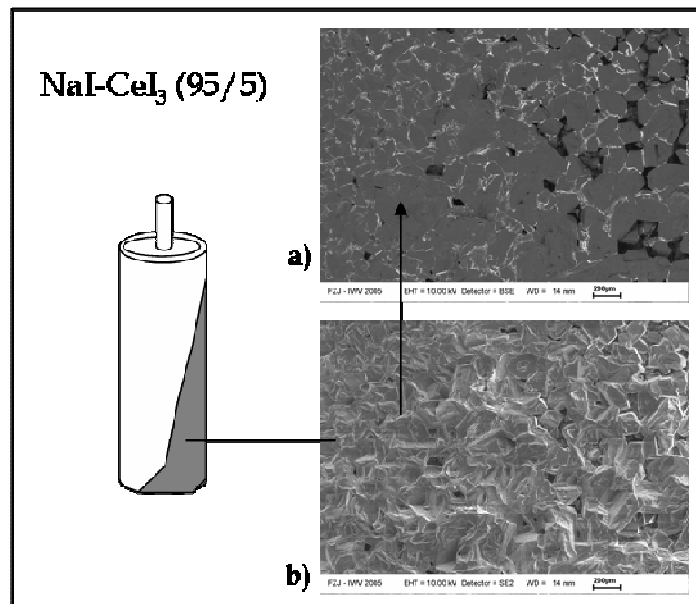


Abbildung 4.20: NaI-CeI<sub>3</sub> (95/5): Korrosionsangriff bei vertikaler Auslagerung (1400 K, 200h)

Abbildung 4.20 zeigt eine NaI-reiche Mischung mit einer Zusammensetzung von NaI-CeI<sub>3</sub> (95/5 mol-%). Die Oberfläche des PCA im Bereich der Schmelzbedeckung hat sich deutlich verändert. Die Kristalle sind nicht mehr als einzelne Individuen zu erkennen (Bild b). Die Korngrenzen scheinen verschmolzen zu sein. Die helleren Phasen im Rückstreubild sind nicht gelöste Salzreste. Charakterisierbare Anzeichen eines korrosiven Angriffes sind nicht zu erkennen. Es handelt sich eher um eine Rekristallisation innerhalb des schmelzbedeckten Bereiches.

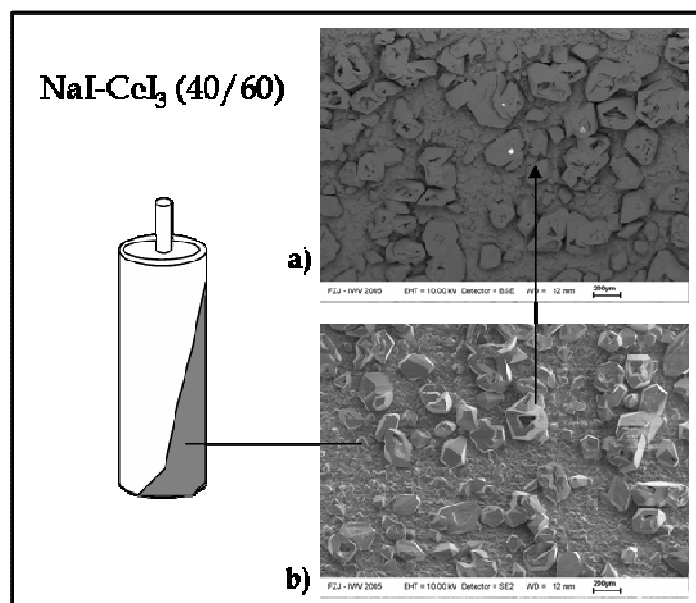


Abbildung 4.21: NaI-CeI<sub>3</sub> (40/60): Korrosionsangriff bei vertikaler Auslagerung (1400 K, 200h)

Die Abbildung 4.21 zeigt die Oberfläche einer Probe, die mit einer Mischung  $\text{NaI-CeI}_3$  (40/60 mol-%) ausgelagert wurde. Deutlich erkennbar ist die bimodale Korngrößenverteilung im Bereich der Schmelzbedeckung. Die Kristalle sind innen hohl. Die nächsten Proben werden zeigen, dass dies ein Charakteristikum des  $\text{NaI-CeI}_3$ -Systems ist. Die Rückstreuaufnahme beweist, dass es sich um reine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle handelt. Sie unterscheiden sich in der Helligkeit nicht von der Matrix, wie es bei Ce-Aluminaten der Fall wäre.

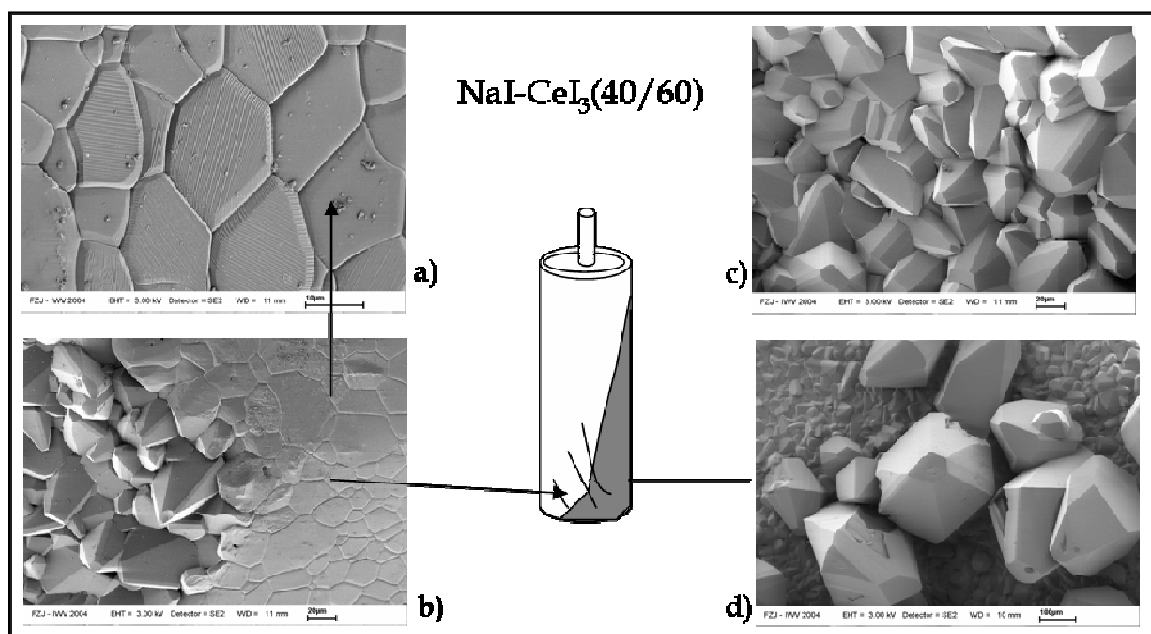


Abbildung 4.22:  $\text{NaI-CeI}_3$  (40/60): Korrosionsangriff bei vertikaler Auslagerung (1400 K, 200h)

Die Abbildung 4.22 stellt eine Probe derselben Zusammensetzung dar. Während für die vorherige Probe (Abbildung 4.21) nur durch die bimodale Korngrößenverteilung auf einen Transport geschlossen werden konnte, wurden in dieser Probe deutlich der korrosive Angriff beobachtet (Bild a und b). Analog zum System  $\text{NaI-DyI}_3$  haben sich kanalartige Strukturen ausgebildet, in denen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gelöst wurde. Die Oberfläche innerhalb dieser Strukturen ist glatt, während die Kristalle an deren Rändern bis auf 40  $\mu\text{m}$  gewachsen sind (Bild b). Innerhalb der schmelzbedeckten Zone wuchsen die Kristalle bis auf 100  $\mu\text{m}$  an. Es kann ein deutlicher Transport über die Schmelze beobachtet werden.

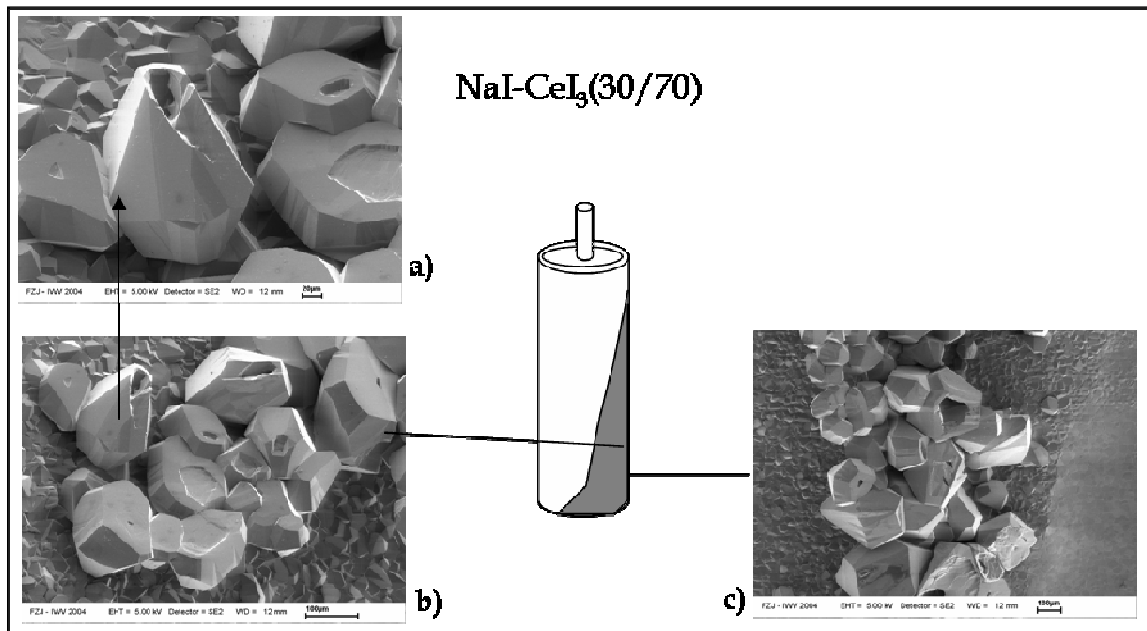


Abbildung 4.23: NaI-CeI<sub>3</sub>(30/70): Korrosionsangriff bei vertikaler Auslagerung (1400 K, 200h)

Die Ampulle der Abbildung 4.23 wurde mit einer Mischung NaI-CeI<sub>3</sub> (30/70 mol-%) ausgelagert. Es zeigten sich innerhalb der schmelzbedeckten Zone Gruben und Kanäle, aus denen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abtransportiert wurde. Zwischen diesen Strukturen finden sich auf der ursprünglichen Oberfläche 100 µm große Hohlkristalle von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, die an der Drei-Phasen-Grenze Gasphase-Schmelze-PCA auskristallisiert sind.

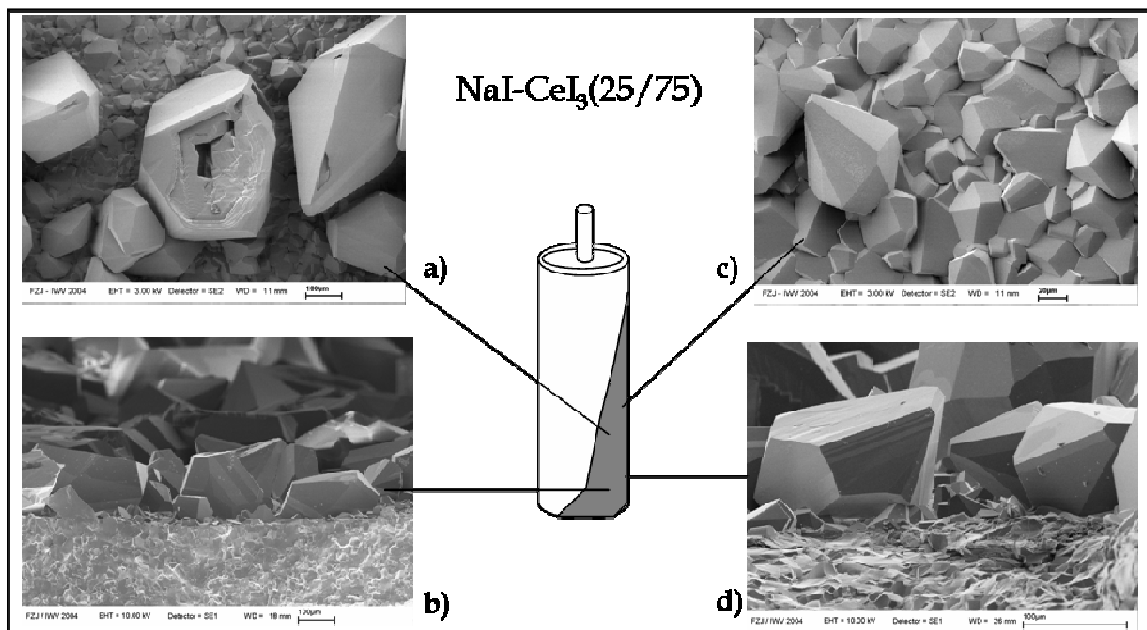


Abbildung 4.24: NaI-CeI<sub>3</sub>(25/75): Korrosionsangriff bei vertikaler Auslagerung (1400 K, 200h)

Die Abbildung 4.24 zeigt eine Probe der Zusammensetzung  $\text{NaI-CeI}_3$  (25/75 mol-%). Auch in dieser Probe konnte nur durch die bimodale Korngrößenverteilung im schmelzbedeckten Bereich auf einen Transport über die Schmelze geschlossen werden. Die Lokalität des korrosiven Angriffs wurde nicht deutlich ausgemacht. Wieder zeigen sich Hohlkristalle von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Bild a). Im Anschnitt (Bild b und d) zeigt sich, dass die Kristalle der Matrix durch den Transport auf bis 150  $\mu\text{m}$  angewachsen sind.

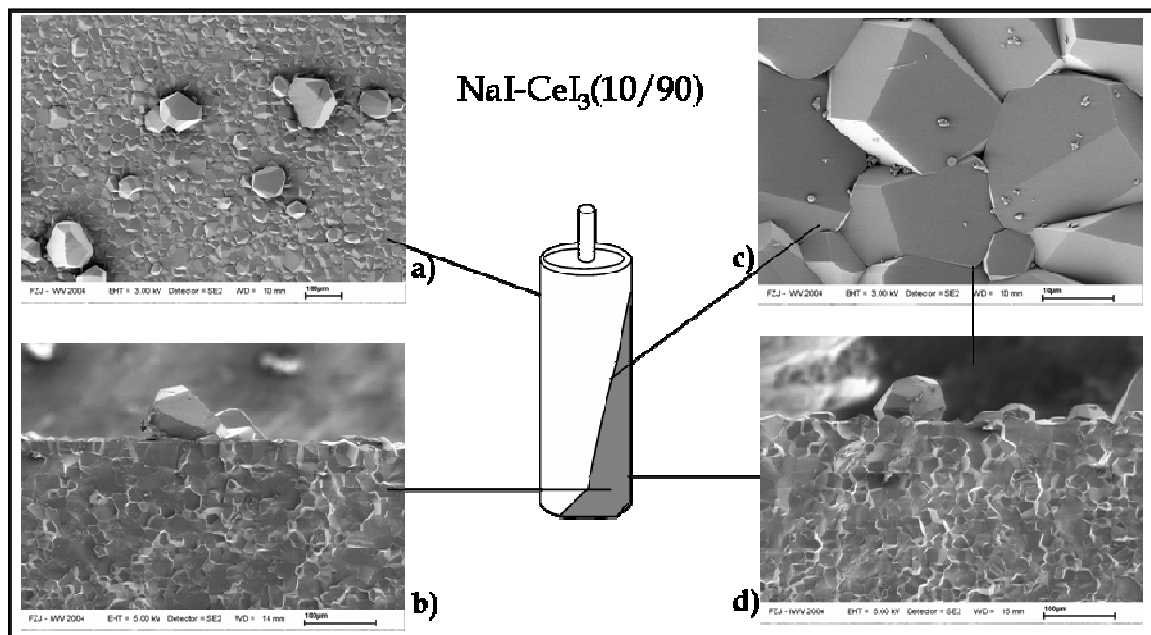


Abbildung 4.25:  $\text{NaI-CeI}_3$  (10/90): Korrosionsangriff bei vertikaler Auslagerung (1400 K, 200h)

Die Probe der Abbildung 4.25 wurde mit einer Mischung der Zusammensetzung  $\text{NaI-CeI}_3$  (10/90 mol-%) ausgelagert. Anzeichen eines Transportes über die Schmelze fehlen. Es konnten keine korrosiven Spuren beobachtet werden. Auch innerhalb der schmelzbedeckten Zone sind nur vereinzelt größere  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle zu finden. Diese lassen sich auch auf dem Bereich der Oberfläche beobachten, die nur mit der Gasphase in Kontakt stand.

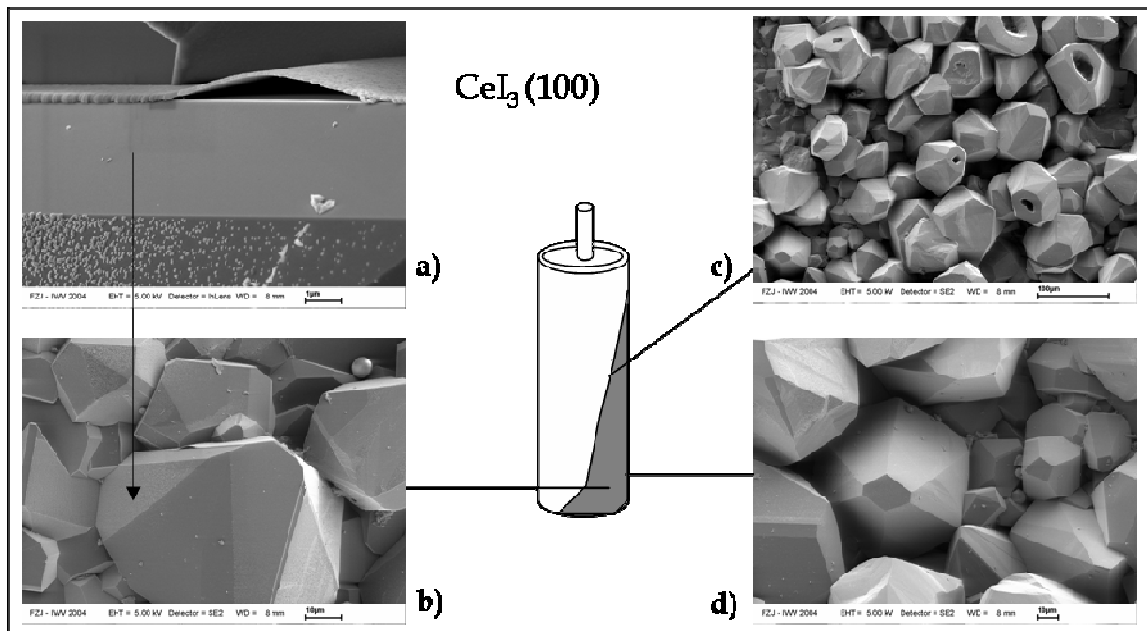
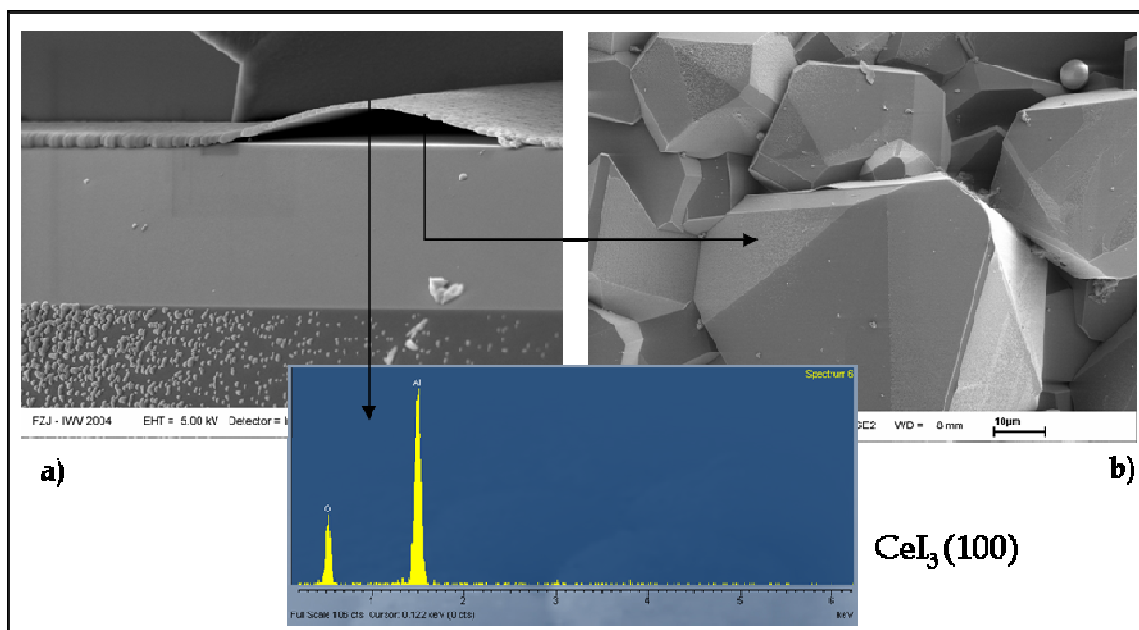
Abbildung 4.26:  $\text{CeI}_3$ : Korrosionsangriff bei vertikaler Auslagerung (1400 K, 200h)Abbildung 4.27:  $\text{CeI}_3$ : Abscheidung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1400 K, 200h)

Abbildung 4.26 zeigt eine Ampulle, die mit reinem  $\text{CeI}_3$  ausgelagert wurde. Auch hier haben sich im schmelzbedeckten Bereich Hohlkristalle von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit einer Größe von ca. 50 µm gebildet. Korrosive Strukturen konnten nicht beobachtet werden. Auf den einzelnen Kristallen sind helle Punkte zu erkennen. Wie aus Abbildung 4.27 zu ersehen ist, handelt es sich hierbei um  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , das sich zum Teil wie ein Teppich auf die bereits bestehenden Kristalle legt. Die Flächen der Kristalle zeigen in unterschiedlichem Maße

diese Bedeckung durch  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Dies kann mit der kristallographischen Richtung erklärt werden. Die Flächen, die mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bedeckt sind, haben die größte Verschiebungsgeschwindigkeit in Richtung ihrer Flächennormalen.

Durch die makroskopische Betrachtung kann ein Maximum des korrosiven Angriffes bei einer Zusammensetzung von NaI-CeI<sub>3</sub> (50/50 mol-%) beobachtet werden. Die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung zeigt ebenfalls, dass die korrosivsten Mischungen eine Zusammensetzung von NaI-CeI<sub>3</sub> (40/60, 50/50 mol-%) haben. Doch auch Mischungen der Zusammensetzung NaI-CeI<sub>3</sub> (30/70, 25/75 mol-%) sind noch sehr korrosiv. Im Vergleich zu NaI-DyI<sub>3</sub> ist das System NaI-CeI<sub>3</sub> weniger korrosiv. Jedoch zeigt das System nicht so ein deutliches Maximum der Korrosion für äquimolare Mischungen. Die Korrosivität zieht sich über einen weiteren Zusammensetzungsbereich hin.

#### 4.1.6 Ergebnisdarstellung zum System NaBr-DyBr<sub>3</sub>

Das quasibinäre System NaBr-DyBr<sub>3</sub> wurde für isotherme Auslagerungsexperimente gewählt, weil es zum einen ein lampenrelevantes Subsystem darstellt und zum anderen den Einfluss der beteiligten Halogenide im direkten Vergleich zum System NaI-DyI<sub>3</sub> herzustellen vermag. Mischungen von NaBr-DyBr<sub>3</sub> zeigten sich im Experiment als äußerst korrosiv. Eine Messreihe bei 1400 K mit unterschiedlichen Mischungen erbrachte keine zufrieden stellenden Ergebnisse, da die Wiederfindungsrate oft unter 10 % lag. Eine zweite Messreihe bei 1300K führte zur den Gesamtlöslichkeiten, wie sie in Abbildung 4.28 aufgetragen wurden. Die Wiederfindungsrate betrug nahezu 100 %.

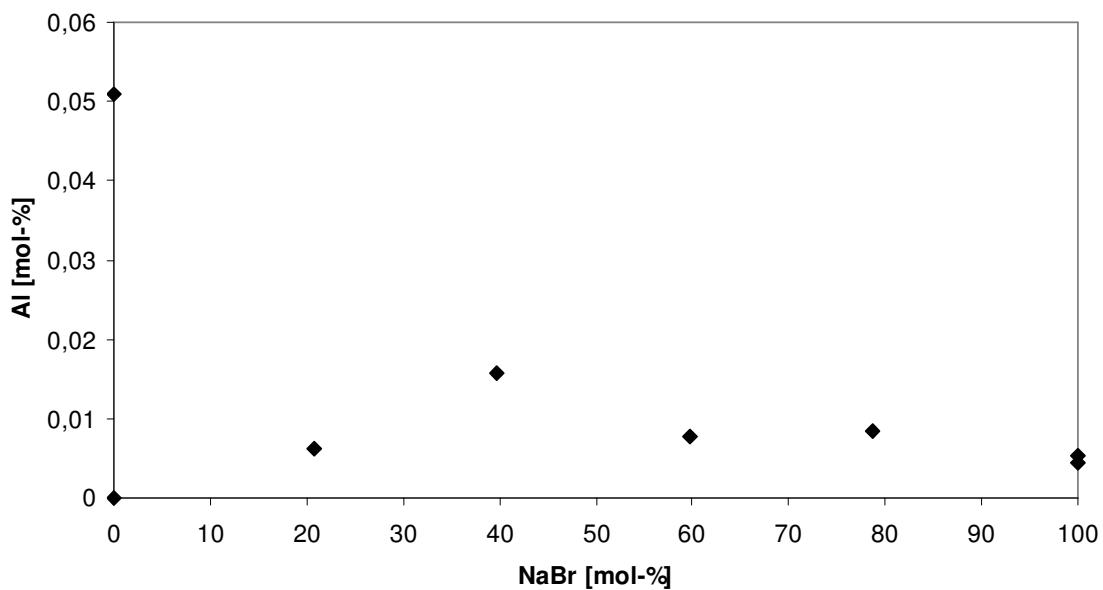


Abbildung 4.28: Aluminium-Gesamtgehalte (Schmelze und kondensierte Gasphase) der Mischungen des Systems NaBr-DyBr<sub>3</sub> nach 200 h Auslagerung bei 1400 K.

Es zeigt sich ein Trend zu höheren Gesamtlöslichkeiten mit steigendem Anteil der Seltenerdkomponente in der Mischung, der nicht so deutlich ausgeprägt ist wie im System NaI-CeI<sub>3</sub>.

#### Korrosionsphänomene im System NaBr-DyBr<sub>3</sub> (1300 K)

Nach der Auslagerung konnte bereits makroskopisch beobachtet werden, dass das System NaBr-DyBr<sub>3</sub> äußerst korrosiv gegenüber dem PCA-Wandmaterial ist.

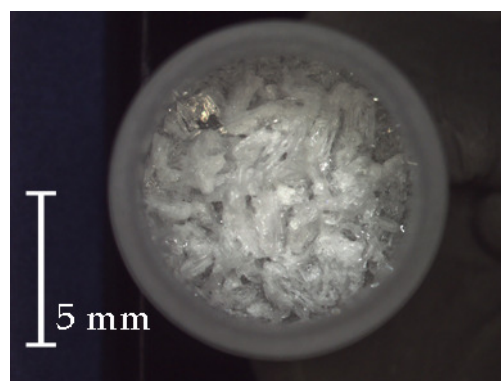


Abbildung 4.29: Ampulle nach 200 h Auslagerung bei 1300 K.

Abbildung 4.29 zeigt exemplarisch den Boden einer Auslagerungsampulle (NaBr-DyBr<sub>3</sub> 40/60 mol-%) nach 200 h bei 1300 K. Am Boden der Ampulle erkennt man zahlreiche,

mm-große  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle. Die Wandstärke hat deutlich abgenommen. Die folgenden Abbildungen sollen wiederum den Zusammenhang zwischen Zusammensetzung der Salze und dem Grad der Korrosion klären.

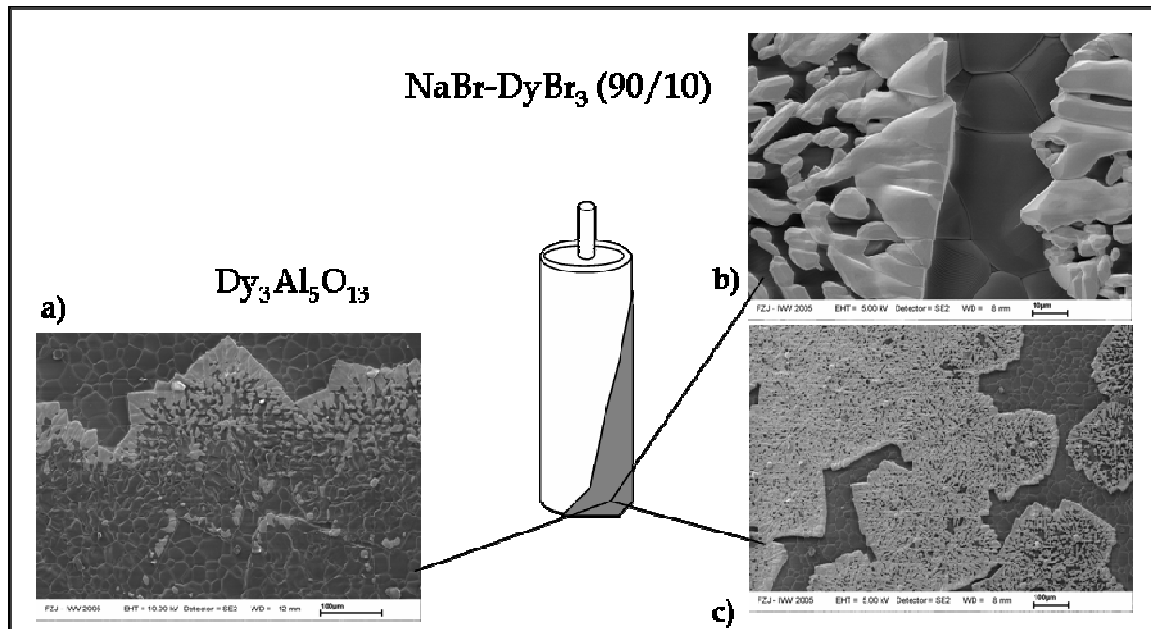


Abbildung 4.30: NaBr-DyBr<sub>3</sub> (90/10): Korrosionsangriff bei vertikaler Auslagerung (1300 K, 200h)

Abbildung 4.30 zeigt eine Ampulle mit einer Mischung der Zusammensetzung NaBr-DyBr<sub>3</sub> (90/10 mol-%). Am Boden der Ampulle (Bild a-c) zeigt sich eine hohe Konzentration der Korrosionsphase Dy<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. Die Oberfläche des PCA zwischen den Korrosionsphasen ist unverändert. Es ist kein Anzeichen für einen korrosiven Angriff beobachtbar. Auch eine Ausscheidung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fehlt in der untersuchten Probe. Die Korrosionsphase wuchs horizontal zum Boden der Ampulle. Dabei zeigt sich, dass die Phase zu den Rändern, an denen das unveränderte PCA wieder zum Vorschein kommt, dichter wird. Dieser Umstand kann mit einer gerichteten Kristallisation erklärt werden. Die Dy-Aluminate wachsen vom heißeren in den kälteren Bereich der Schmelze, in dem durch Übersättigung mehr Aluminium und Dysprosium zur Bildung der Aluminate zur Verfügung steht.



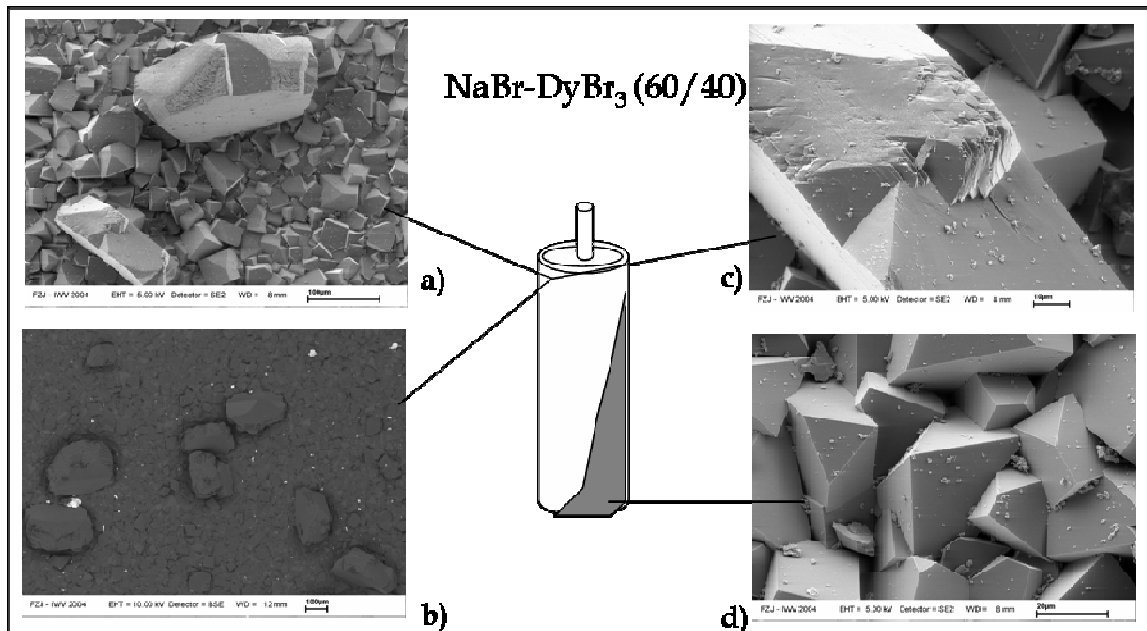


Abbildung 4.31: NaBr-DyBr<sub>3</sub> (60/40): Korrosionsangriff bei vertikaler Auslagerung (1300 K, 200h)

Die Abbildung 4.31 repräsentiert eine Probe der Zusammensetzung NaBr-DyBr<sub>3</sub> (60/40 mol-%). In der schmelzbedeckten Zone ist nur ein geringes Korngrößenwachstum zu verzeichnen (ca. 30 µm). Die Bereiche, die nur mit der Gasphase in Kontakt standen, zeigen eine Kristallisation von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus der Gasphase.

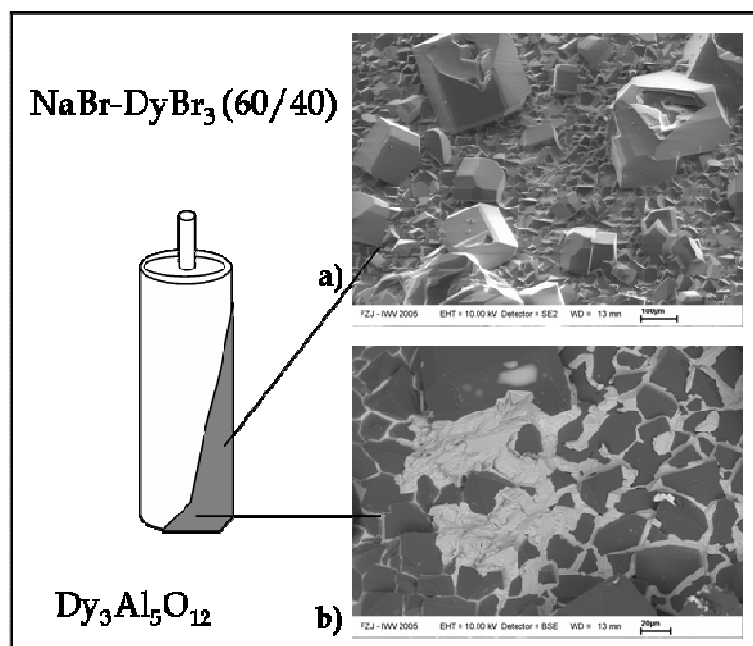


Abbildung 4.32: NaBr-DyBr<sub>3</sub> (60/40): Korrosionsangriff bei vertikaler Auslagerung (1300 K, 200h)

Abbildung 4.32 zeigt ebenfalls eine Mischung der Zusammensetzung NaBr-DyBr<sub>3</sub> (60/40 mol-%). An dieser Probe kann deutlich eine bimodale Kornverteilung im schmelzbedeckten Bereich beobachtet werden, mit einer Korngröße von 200 µm (Bild a). Am Boden der Ampulle kann die Bildung der Korrosionsphase Dy<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> festgestellt werden. Die Korrosionsphasen zeichnen die Korngrenzen des PCA nach und wachsen stellenweise darüber hinaus.

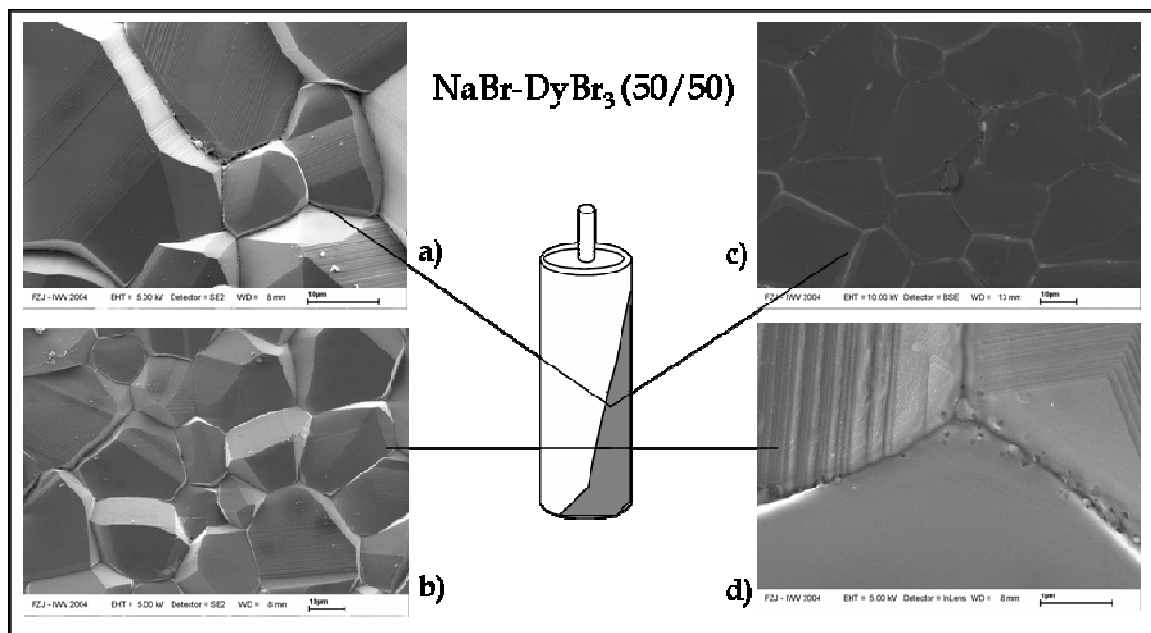


Abbildung 4.33: NaBr-DyBr<sub>3</sub> (50/50): Korrosionsangriff bei vertikaler Auslagerung (1300 K, 200h)

Eine Probe der Zusammensetzung NaBr-DyBr<sub>3</sub> (50/50 mol-%) wird in Abbildung 4.33 dargestellt. Es ist kein Korngrößenwachstum zu verzeichnen. Hinweise auf eine Auflösung des PCA kann nur die deutlichere Ausbildung der Kristallflächen geben, wie sie auf den Bildern a und b zu sehen sind. Die Korngrenzen sind etwas vertieft (Bild a und d), was für eine flächige Auflösung des PCA spricht.

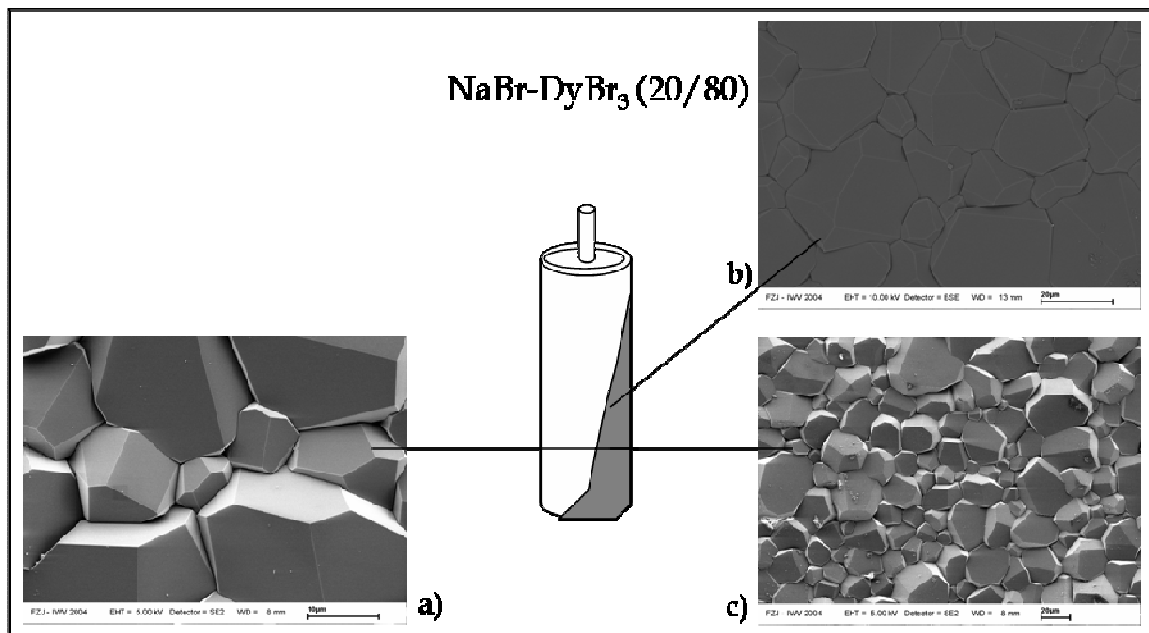


Abbildung 4.34:  $\text{NaBr-DyBr}_3$  (20/80): Korrosionsangriff bei vertikaler Auslagerung (1300 K, 200h)

Die nächste Abbildung 4.34 zeigt eine Probe der Zusammensetzung  $\text{NaBr-DyBr}_3$  (20/80 mol-%). In dieser Probe konnte keine nennenswerte Auflösung bzw. Kristallisation von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beobachtet werden. Es ist eine deutlichere Ausbildung der Kristallflächen zu verzeichnen.

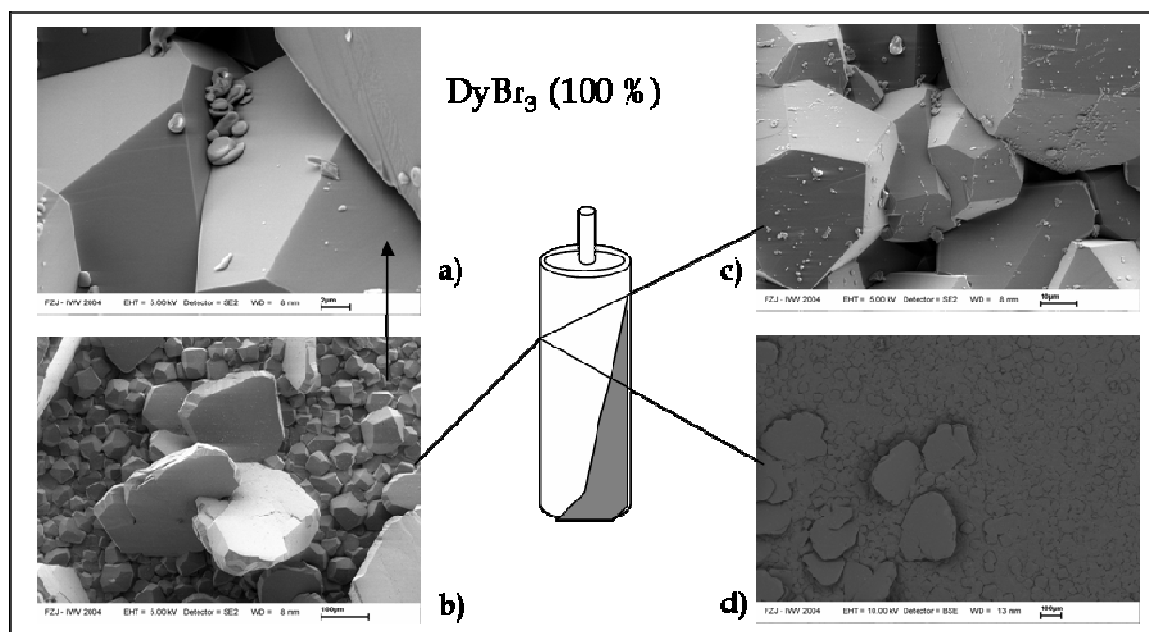


Abbildung 4.35:  $\text{DyBr}_3$ : Korrosionsangriff bei vertikaler Auslagerung (1300 K, 200h)

Eine reine  $\text{DyBr}_3$ -Salzschmelze wurde in der Ampulle in Abbildung 4.35 ausgelagert. Es sind große, prismatische Kristalle zu erkennen, die aus der Gasphase ausgeschieden wurden. Anzeichen für einen Transport über die Schmelze konnten nicht nachgewiesen werden.

Das System  $\text{NaBr-DyBr}_3$  gleicht sehr dem System  $\text{NaI-DyI}_3$ . Viele der ausgelagerten Proben beider Systeme konnten nicht bei der Ermittlung der Gesamtlöslichkeit in Betracht gezogen werden, da die Wiederfindungsrate bei nur etwa 10 % lag. Eine semiquantitative Charakterisierung der Transportrate resp. des Grades der Korrosion hinsichtlich der Zusammensetzung stellt sich im System  $\text{NaBr-DyBr}_3$  jedoch als weitaus komplexer dar. Zu individuell unterschiedlich sind die analysierten Proben. Es lässt sich erkennen, dass das System  $\text{NaBr-DyBr}_3$  über einen größeren Mischungsbereich als die Systeme  $\text{NaI-DyI}_3$  und  $\text{NaI-CeI}_3$  korrosiv ist.

#### 4.1.7 Ergebnisdarstellung zum System $\text{NaI-CaI}_2$

$\text{CaI}_2$  wird in Lampen als Additiv eingesetzt, da beobachtet wurde, dass eine geringe Beimischung dieser Komponente den korrosiven Angriff heruntersetzt. Außerdem hat  $\text{CaI}_2$  einen positiven Effekt auf die Stabilität des Lichtbogens. Aus der Literatur ist bekannt [4.2, 4.3], dass Beimengungen von  $\text{CaF}_2$  in kryolithischen Schmelzen die Löslichkeit von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  heruntersetzen.

Daher wurden deshalb Gesamtlöslichkeiten von Aluminium auch in dem quasibinären Systems  $\text{NaI-CaI}_2$  bestimmt. Korrosive Eigenschaften hat die  $\text{NaI-CaI}_2$ -Schmelze nicht. Abbildung 4.4 charakterisiert auch die Ampullen, die mit Mischungen dieses Systems ausgelagert wurden. Die Oberflächen der ausgelagerten Ampullen gleichen denen fabrikneuer Brenner. Die Abbildung 4.36 zeigt die Gesamtlöslichkeiten im System  $\text{NaI-CaI}_2$  bei 1400 K.

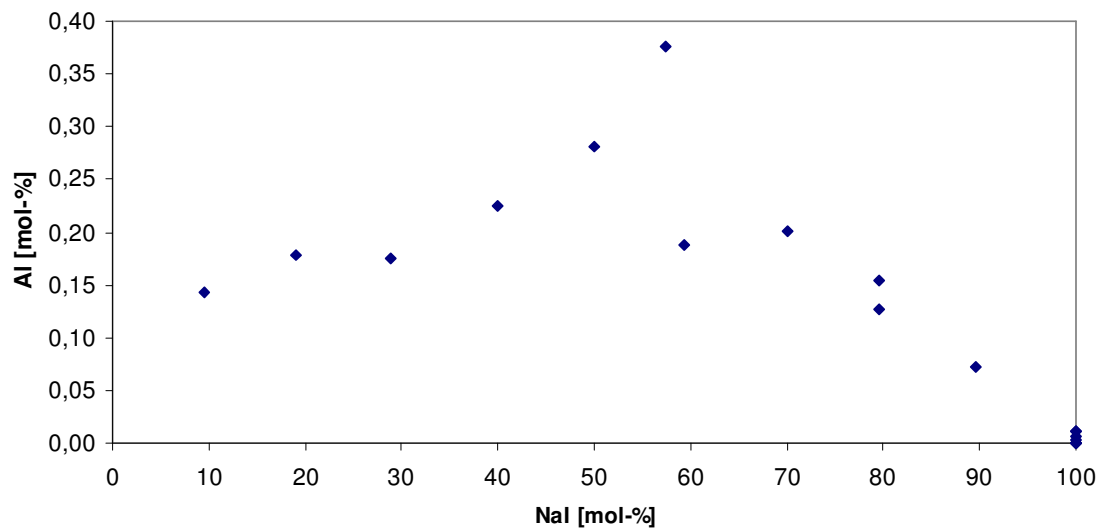


Abbildung 4.36: Aluminium-Gesamtgehalte (Schmelze und kondensierte Gasphase) der Mischungen des Systems NaI-CaI<sub>2</sub> (1400 K, 200 h)

Im Vergleich zu den Gesamtlöslichkeiten der anderen untersuchten Systeme fällt auf, dass das nicht korrosive System NaI-CaI<sub>2</sub> die höchsten Al-Gehalte aufweist. Dieser Punkt wird in Kap. 6 eingehend diskutiert.

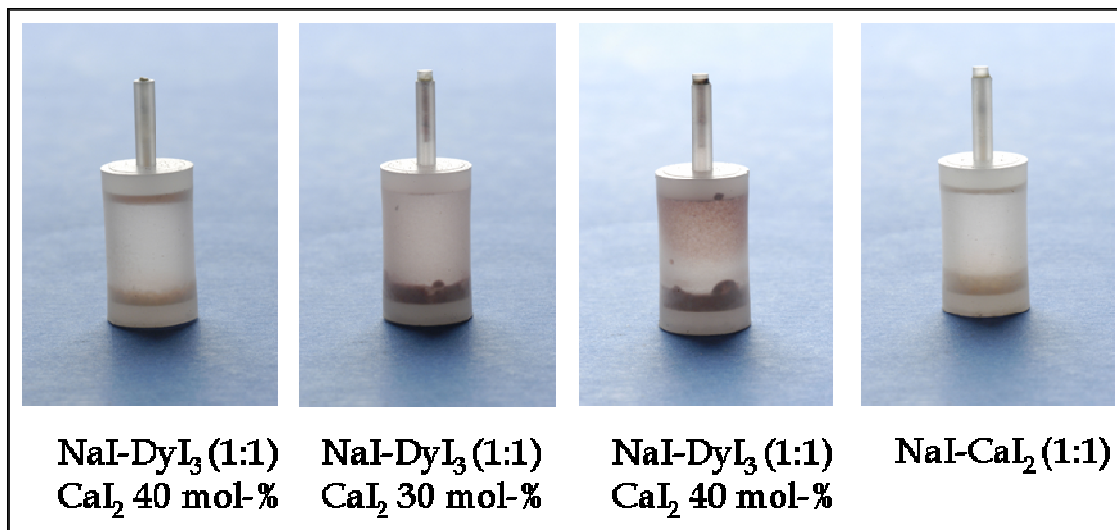


Abbildung 4.37: Schmelzposition nach Auslagerung im System NaI-CaI<sub>2</sub> und NaI-DyI<sub>3</sub>-CaI<sub>2</sub>

Abbildung 4.37 zeigt deutlich, dass CaI<sub>2</sub> einen Einfluss auf das Benetzungsverhalten der jeweiligen Schmelze hat. Nicht nur die Schmelzen im System NaI-CaI<sub>2</sub> zeigen dieses

Verhalten, sondern auch äquimolare Mischungen des Systems NaI-DyI<sub>3</sub> wenn 10 mol-% CaI<sub>2</sub> dem System zugefügt wurde (vergl. Abbildung 4.6).

#### 4.1.8 Ergebnisdarstellung zum System NaI-DyI<sub>3</sub>-CaI<sub>2</sub> und NaI-DyI<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O+O<sub>2</sub>

Da sich in der Praxis zeigt, dass CaI<sub>2</sub> dotierte Mischungen den korrosiven Angriff herabsetzen, sollte geklärt werden, ob es sich dabei um eine Funktion der Gesamtlöslichkeit handelt. Dazu wurden äquimolare Mischungen des Systems NaI-DyI<sub>3</sub> mit jeweils 10, 15, 30 und 40 mol-% CaI<sub>2</sub> dotiert und bei 1400 K über einen Zeitraum von 200 Stunden ausgelagert. Die Einwaagen und molaren Verhältnisse können dem Anhang entnommen werden [Tabelle I.6]. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.38 aufgetragen und wurden den Gesamtlöslichkeiten der undotierten Mischungen NaI-DyI<sub>3</sub> gegenübergestellt. Abbildung 4.39 zeigt zur besseren Übersichtlichkeit nur die Aluminiumgehalte der dotierten Proben.

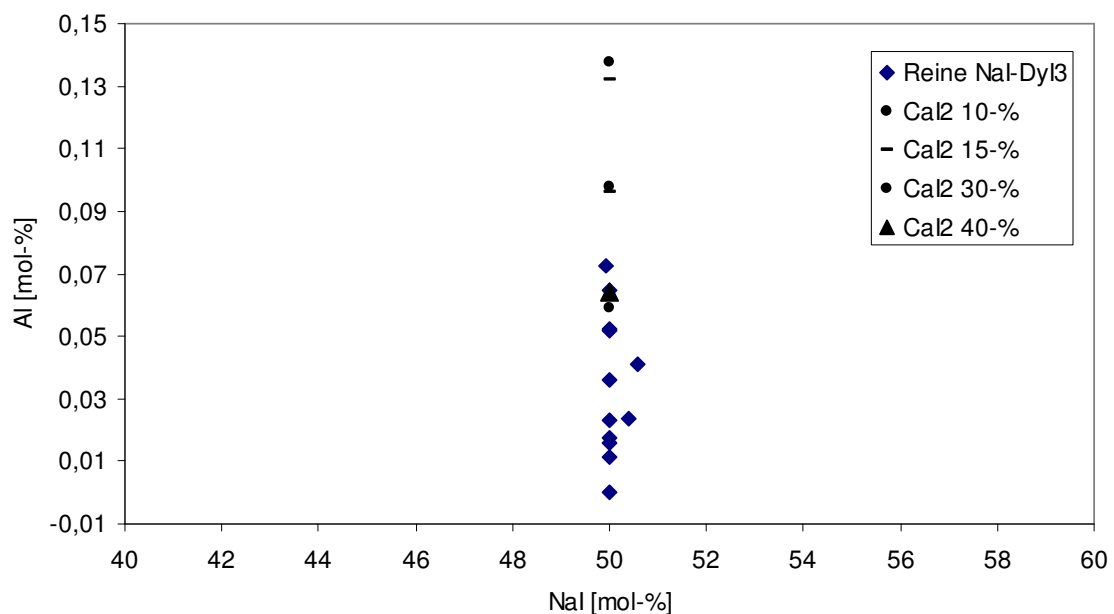


Abbildung 4.38: Al-Gehalte, der mit CaI<sub>2</sub>-dotierten Proben im Vergleich zum reinen System NaI-DyI<sub>3</sub> (1400 K, 200 h)

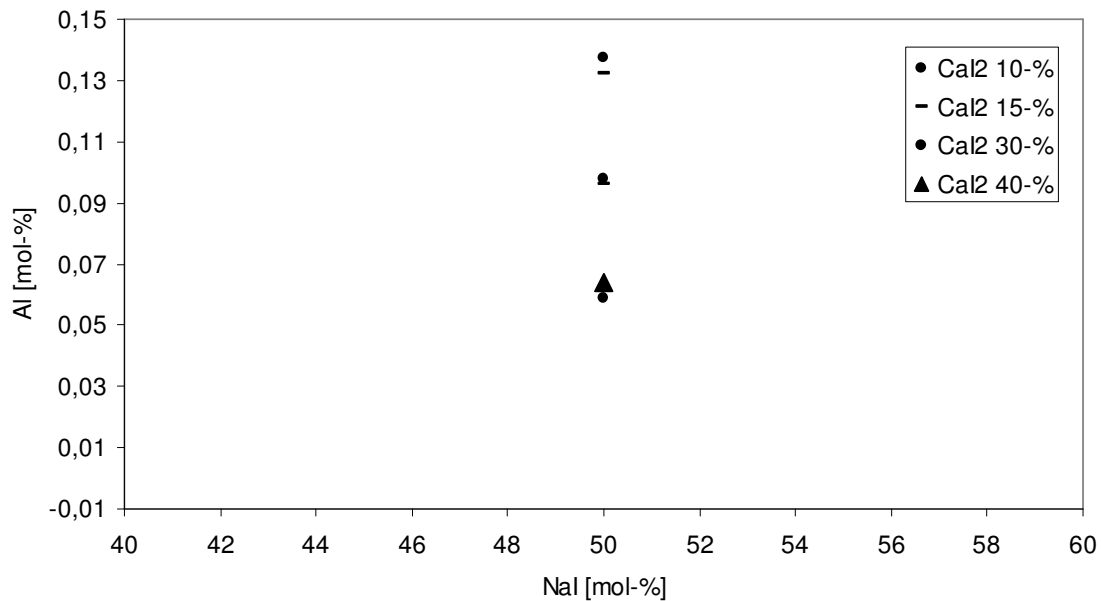


Abbildung 4.39: Al-Gehalte der mit  $\text{CaI}_2$ -dotierten  $\text{NaI-DyI}_3$  (1:1) Mischungen (1400 K, 200 h)

Es zeigt sich, dass die Aluminiumgehalte der  $\text{CaI}_2$ -dotierten Mischungen höher liegen als im reinen System  $\text{NaI-DyI}_3$ . Betrachtet man Abbildung 4.39, so zeigen Mischungen mit nur 10 mol-%  $\text{CaI}_2$ , die höchsten Al-Gehalte zeigen.

Eine weitere Fragestellung, die geklärt werden sollte, ist die nach dem Einfluss von möglichen Verunreinigungen in Form von Wasser und Sauerstoff. Dazu wurden zwei mit Salzen gefüllte Ampullen aus der Handschuhbox ausgeschleust und 6 Stunden der Atmosphäre ausgesetzt. In dieser Zeit reicherten sich die hygroskopischen Salze sichtbar mit Wasser an. Auch Restsauerstoff sollte in den Ampullen verbleiben. Für eine Probe der Zusammensetzung  $\text{NaI-DyI}_3$ , die dem Luftsauerstoff ausgesetzt war, konnte ein Aluminiumgehalt von 0,056 mol-% Al ermittelt werden. Innerhalb der Messgenauigkeit kann man daher nicht von einem Einfluss eines etwaigen  $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ -Gehaltes sprechen.

## 4.2 Auslagerungsexperimente im thermischen Gradienten

### 4.2.1 Ergebnisdarstellung zum System NaI-DyI<sub>3</sub>

Für die Auslagerungsexperimente im thermischen Gradienten standen zwei Spezialöfen der Fa. Agni, Aachen und der Fa. Prüfer, Neuss zur Verfügung. Die Öfen ermöglichen die Einstellung eines genau definierten, linearen Temperaturgradienten durch 6 Heizelemente. Die Rohröfen werden mit Argon gespült und durch Flansche vor dem Eintritt von Sauerstoff bewahrt. Die Maße der Ampullen sind Abbildung 4.1 zu entnehmen. Bei der Auslagerung war darauf zu achten, dass die Ampullen entsprechend des eingebrachten PCA-Stegs horizontal in den Rohrofen geschoben wurden. Es wurden für die Auslagerung drei Zusammensetzungen des Systems NaI-DyI<sub>3</sub> ausgelagert. Die höhere Temperatur betrug 1598 K, die niedrigere 1448 K. Somit konnte ein thermischer Gradient von 150 K verwirklicht werden. Nach der Auslagerung wurden die Ampullen in der Mitte zersägt, und beide Teile getrennt analysiert.

Tabelle 4.2 zeigt die Einwaagen, die prozentuale Zusammensetzungen, so wie die Löslichkeiten in beiden Teilen der Ampullen.

Tabelle 4.2. : Analyse der Gradientenproben

Einwaage	Al-gehalt [mol-%] 1.Segment 1448 K	Al-Gehalt [mol-%] 2. Segment 1598 K	Differenz $\Delta c$
400 mg DyI <sub>3</sub>	0,091	0,12	0,029
649,1 mg DyI <sub>3</sub> 179,6 mg NaI (1:1)	0,027	0,118	0,091
655,6 mg DyI <sub>3</sub> 539,3 mg NaI (3:1)	0,010	0,033	0,023

Die Gesamtlöslichkeiten für das Segment 1 unterscheiden sich innerhalb der Messgenauigkeit nicht von den Löslichkeiten der isothermen Proben. Demnach spiegelt sich eine höhere Temperatur von 48 K nicht in den Löslichkeiten wieder. Die Werte für das Segment 2 sind jedoch wesentlich höher. Bildet man die Differenz zwischen den Werten beider Segmente zeigt sich, dass die Mischung NaI-DyI<sub>3</sub> die größte Differenz bildet. Die größte Differenz entspricht dem größten Konzentrationsgradienten  $\Delta c$ . Das Ergebnis dieser Analysen wird in Kap.6 diskutiert.



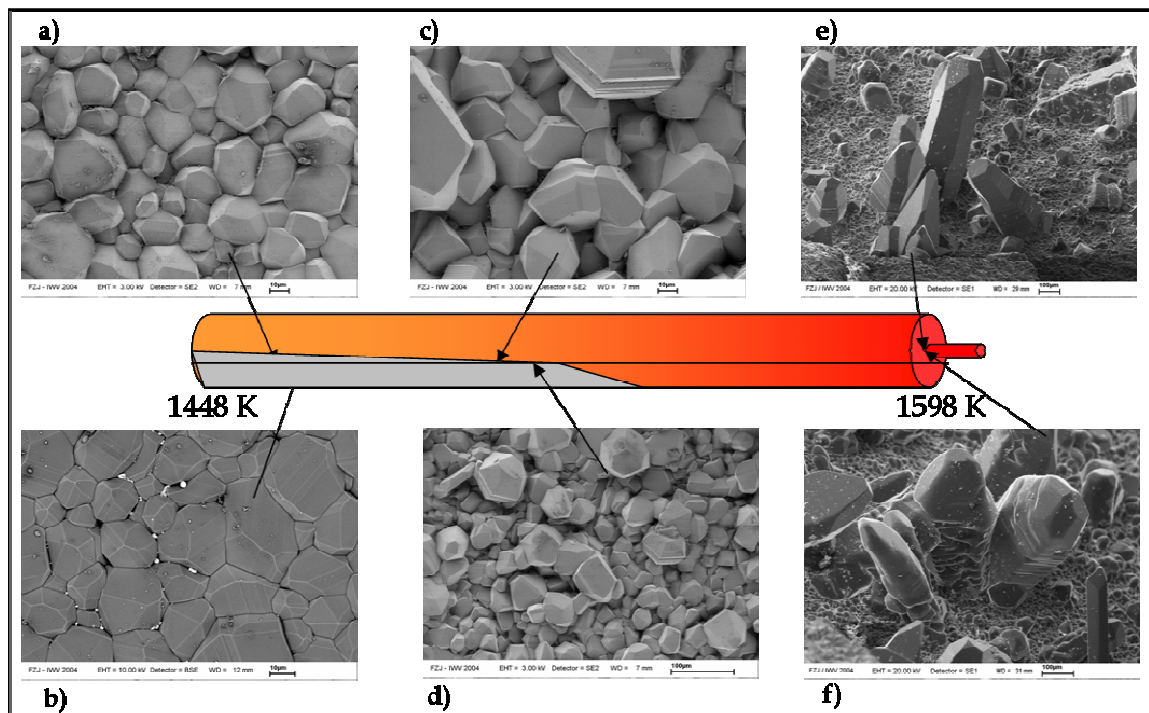


Abbildung 4.40.:  $\text{DyI}_3$  im thermischen Gradienten (1448 K-1598 K)

Die nachfolgenden Abbildungen stellen die Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Analyse dar. Abbildung 4.4 zeigt eine Ampulle, die mit reinem  $\text{DyI}_3$  ausgelagert wurde. Im betrachteten Bereich konnten keine eindeutigen Anzeichen einer Auflösung beobachtet werden. Lediglich die Kristallflächen, der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Körner sind deutlicher ausgeprägt (Bild a,b,c,d). Im heißen Bereich der Ampulle am Rand des Einfüllstutzens können große bis zu 1,5 mm lange Kristalle von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gefunden werden, die aus der Gasphase auskristallisiert sind. Das Fehlen von Auflösungserscheinungen und eines Transports bestätigt die Beobachtungen für reines  $\text{DyI}_3$  der isothermen Untersuchungen.

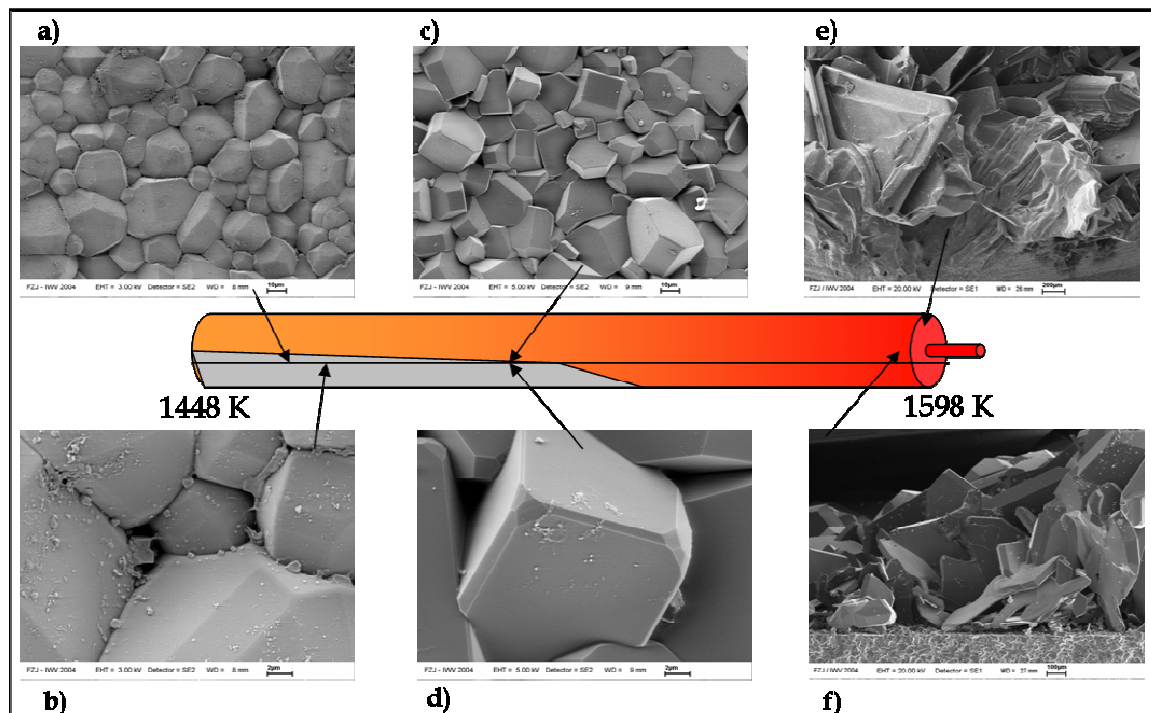


Abbildung 4.41. : NaI-DyI<sub>3</sub> (1:1) im thermischen Gradienten (1448 K-1598 K)

Abbildung 4.41 zeigt die analysierte Ampulle mit der Füllung NaI-DyI<sub>3</sub> (1:1). Im heißen Bereich der Ampulle sind im Anschnitt (Bild f) große, ideomorphe Kristalle sichtbar. Dieser Bereich war während der Auslagerung nicht von der Schmelze bedeckt. Auch hier handelt es sich um Kristalle, die aus der Gasphase abgeschieden wurden. Es kann eine Zunahme des Reliefs der PCA-Oberfläche im schmelzbedeckten Bereich von der heißen zur kalten Seite der Ampullen beobachtet werden. Jedoch findet sich keine bimodale Korngrößenverteilung im kälteren Bereich, die eindeutig einen Transport anzeigt.

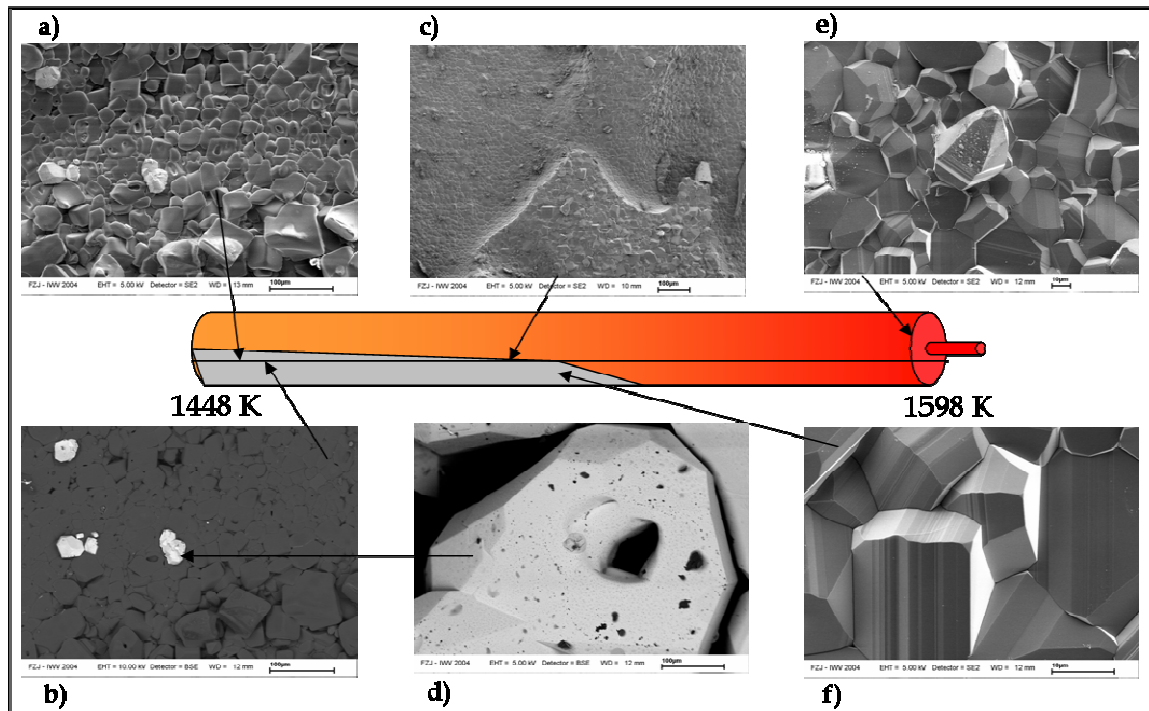


Abbildung 4.42: NaI-DyI<sub>3</sub> (3:1) im thermischen Gradienten (1448 K–1598 K)

Die Ampulle der Abbildung 4.42 zeigt eindeutig den Transport über die Schmelze, wie er bei den isotherm ausgelagerten Ampullen deutlich wurde. Die Ampulle war mit der Zusammensetzung NaI-DyI<sub>3</sub> (3:1) befüllt. Sowohl im kälteren als auch heißeren Bereich der schmelzbedeckten Zone finden sich Lösungserscheinungen (Bild a und c). Während Bild a an die kanalartigen Strukturen der isothermen Proben erinnert, zeigt Bild c Lösungserscheinungen mit einem Kristallwachstum am Rand der Schmelzgrenze. Es ist offensichtlich, dass sich Korrosionserscheinungen lokal wiederholen. Insgesamt kann jedoch beobachtet werden, dass innerhalb der schmelzbedeckten Zone die Korngröße der Kristalle von heiß nach kalt zunimmt. Bei der im Rückstreubild (b, a und d) identifizierten Phase handelt es sich um DyAlO<sub>3</sub>.

Die rasterelektronenmikroskopische Analyse zeigt ein etwas anderes Bild des Transportes im Vergleich zu den isotherm ausgelagerten Ampullen. Ein Modell zu den verschiedenen Korrosionsphänomenen soll in Kap. 6 diskutiert werden.

### 4.2.2 Ergebnisdarstellung zum System NaI-DyI<sub>3</sub>-CaI<sub>2</sub>

Die ersten Experimente im thermischen Gradienten, in Ampullen wie sie in Abbildung 4.1 schematisch dargestellt sind, zeigten, dass etwa 800 mg einer äquimolaren Zusammensetzung eingewogen werden müssen, um eine Schmelzbedeckung über die Hälfte des Ampullenbodens zu erreichen. Daher wurden für drei Auslagerungsexperimente im thermischen Gradienten im System NaI-DyI<sub>3</sub>-CaI<sub>2</sub> von der Fa. Philips Ampullen mit einem Durchmesser von 0,7 mm konstruiert. Ihr Innendurchmesser entspricht dem Innendurchmesser des Einfüllstutzens. Damit sollte erreicht werden, dass mit einer niedrigen Salzmenge die Ampulle möglichst ganz gefüllt werden kann, um im Wesentlichen nur schmelzbedingte Effekte studieren zu können. Die Ampullen wurden mit einer äquimolaren NaI-DyI<sub>3</sub>-Mischung befüllt und um jeweils 10, 15 und 30 mol-% CaI<sub>2</sub> erweitert. Die Einwaagen und Zusammensetzungen sind dem Anhang [Tabelle I.5] zu entnehmen. Die Ampullen wurden ebenfalls im thermischen Gradienten 1448 K-1598 K ausgelagert.

Die Salze konnten nach der Auslagerung nicht auf ihren Aluminiumgehalt analysiert werden. Der Innendurchmesser ließ eine Lösung der Salze durch Wasser bzw. einer HNO<sub>3</sub>-sauren Lösung nicht zu.

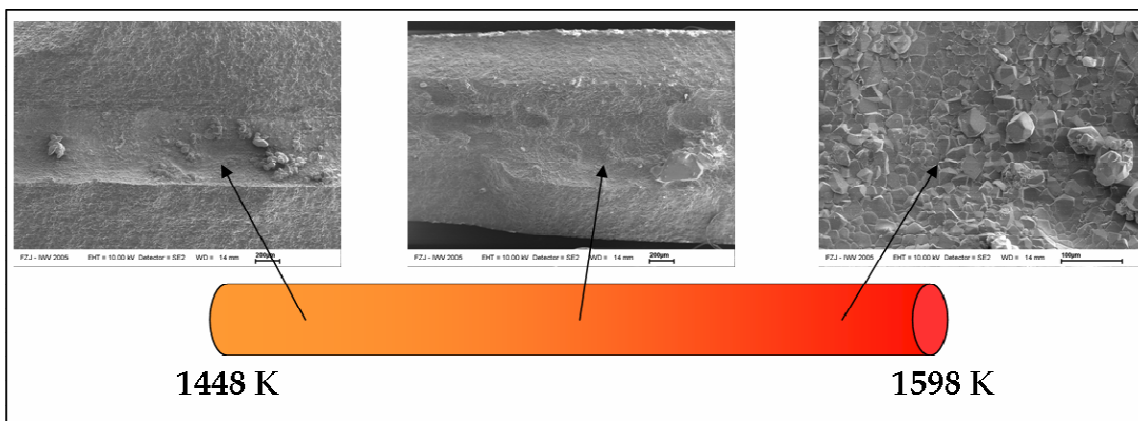


Abbildung 4.42: NaI-DyI<sub>3</sub>.(CaI<sub>2</sub>-10 mol-%) im thermischen Gradienten (1448 K-1598 K, 500 h)

Im Folgenden soll auf einige Phänomene eingegangen werden, die in den Ampullen beobachtet werden konnte. Abbildung 4.42 zeigt die Ampulle, die mit einer Mischung der Zusammensetzung NaI-DyI<sub>3</sub>-(10 mol-%-CaI<sub>2</sub>) ausgelagert wurde. Wie auf den Aufnahmen zu erkennen ist, liegen korrodierte Bereiche direkt neben Bereichen, in der

es zur Abscheidung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kam. Insbesondere die rechte Aufnahme verdeutlicht die Korrosion. Es bildeten sich kleine Gruben, neben denen es zum Kornwachstum kam.

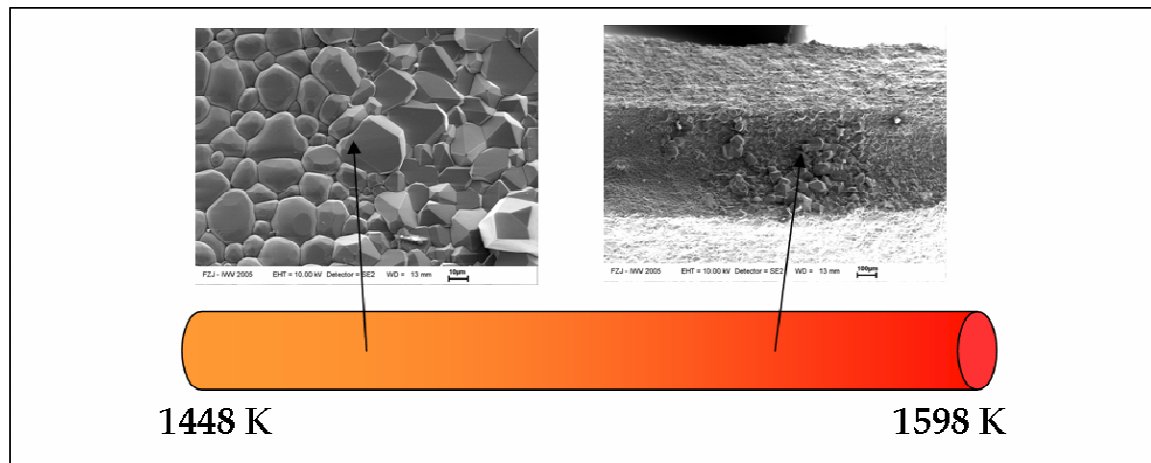


Abbildung 4.43:  $\text{NaI-DyI}_3$  ( $\text{CaI}_2$ -20 mol-%) im thermischen Gradienten (1448 K-1598 K, 500 h)

Abbildung 4.43 zeigt noch deutlicher wie sich Auflösung und Abscheidung auf kleinsten Raum verteilen. Im linken Bild kann deutlich eine Grenze zwischen Auflösung und Abscheidung beobachtet werden. Links befand sich die Schmelze, rechts die Gasphase. Ein reiner Schmelztransport hätte nicht einen so scharfen Übergang verursacht. Im rechten Bild zeigt sich in der Mitte ein Bereich der Abscheidung der links und rechts von korrodierten Zonen umgeben ist. Es wird deutlich, dass nicht von einem Transport über den gesamten Bereich der Schmelze ausgegangen werden kann. Vielmehr bilden sich viele, kleine lokale Reaktionsräume. Alle Beobachtungen werden in Kap. 6 diskutiert. Um sinnvolle Analysen zu gewährleisten, sollte für zukünftige Untersuchungen der Innendurchmesser erhöht werden.

### 4.2.3 Diskussion

Neben den aufgetragenen, ermittelten Gesamtlöslichkeiten [Abbildungen 4.7, 4.8, 4.17, 4.18, 4.28, 4.38, 4.39] wurden noch zusätzliche Messreihen bei anderen Temperaturen ausgelagert: Eine Messreihe im System  $\text{NaI-DyI}_3$  bei 1300 K, und im System  $\text{NaBr-DyBr}_3$  bei 1400 K. Es zeigte sich für die quasibinären Systeme der Iodide, dass Messungen bei 1300 K nicht sinnvoll sind. Unter Berücksichtigung der ausgelagerten Salzmengen führt die chemische Analyse zu Werten nahe bzw. unter der Nachweisgrenze. In Anbetracht der großen Salzmengen im Vergleich zu denen, die in einem Entladungsgefäß einer

Metallhalogenid-Entladungslampe enthalten sind, ist der korrosive Angriff bereits nach 200 h erheblich. Die Ampullen mit Mischungen des Systems NaBr-DyBr<sub>3</sub> bei 1400 K wurden während der 200 Stunden so stark angegriffen, dass die Wiederfindungsraten bei ca. 10 % lagen. Somit ist eine Berechnung der Gesamtlöslichkeiten nicht möglich.

Aus den Ergebnissen der elektronenmikroskopischen Untersuchungen der Ampullen wird deutlich, dass für eine semiquantitative Beurteilung der Korrosionsrate die Methode der SEM/EDX oftmals zu detailliert ist. Parallel sollten lichtmikroskopische Untersuchungen für zukünftige Auslagerungsexperimente durchgeführt werden, verbunden mit Untersuchungen zur Korngrößenverteilung.

Vergleicht man die Gesamtlöslichkeiten aller untersuchten Systeme, ergibt sich das in Abbildung 4.44 gezeigte Bild.

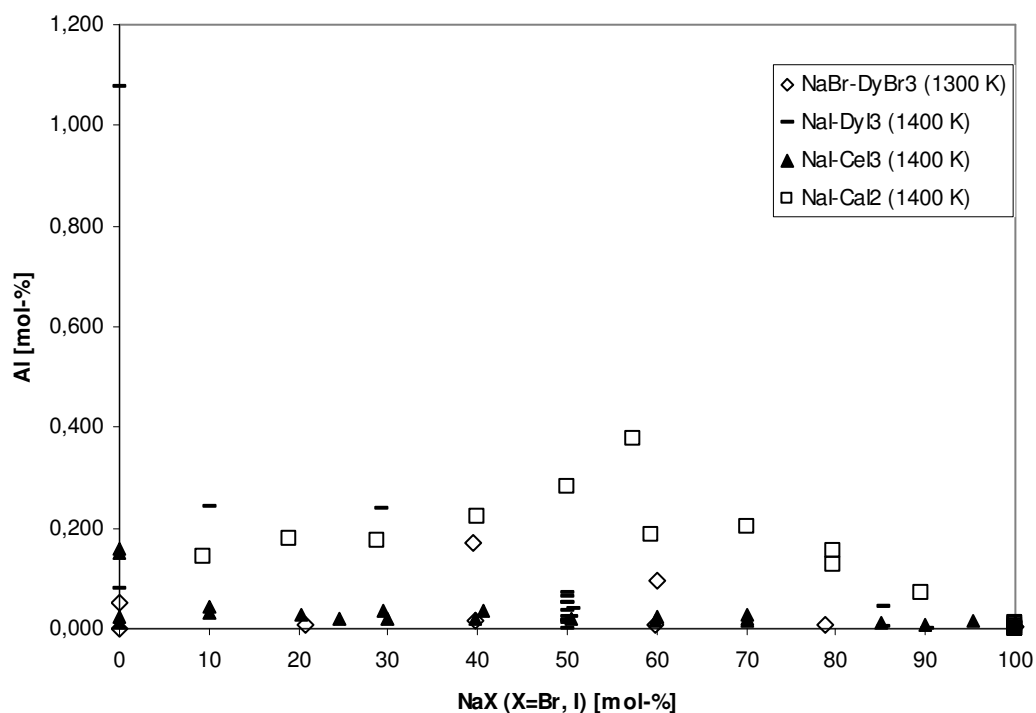


Abbildung 4.44: Vergleich der Gesamtlöslichkeiten der untersuchten Systeme

Im Vergleich der Gesamtlöslichkeiten in den Systemen NaI-DyI<sub>3</sub> und NaI-CeI<sub>3</sub> wird deutlich, dass das System NaI-DyI<sub>3</sub> höhere Werte zeigt. In diesem Fall entspricht dies den Beobachtungen, nach denen sich das NaI-DyI<sub>3</sub>-System korrosiver gegenüber dem PCA zeigt als NaI-CeI<sub>3</sub>-Mischungen. Das NaBr-DyBr<sub>3</sub>-System zeigt bei 1300 K Werte, die sich zwischen denen der zuerst genannten Systeme einstellen.

NaBr-DyBr<sub>3</sub>-Mischungen konnten ebenfalls als äußerst korrosiv eingestuft werden. Widersprüchlich erscheinen die Werte für NaI-CaI<sub>2</sub>, die alle anderen Gesamtlöslichkeiten übersteigen. Mischungen dieses Systems zeigen jedoch keine Korrosivität. Für eine ausführliche Interpretation und Diskussion wird auf Kap. 6 verwiesen.

## 5. Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie (KEMS)

### 5.1 Aktivitätsmessungen im System $\text{Dy}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

#### 5.1.1 Einführende Betrachtungen zum System $\text{Dy}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

Die Phasengleichgewichte in dem quasibinären System  $\text{Dy}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  wurden experimentell von Schneider et al. [5.1] sowie Mizuno et al. [5.2] untersucht. Des Weiteren modellierten Wu et al. [5.3] das Phasendiagramm anhand vorliegender thermodynamischer Daten, wobei sie auch die Ergebnisse der Arbeit von Mizuno et al. [5.2] in ihre Rechnungen einbezogen. Das Phasendiagramm nach Mizuno et al. [5.2] zeigt Abbildung 5.1. Zwischen den Reinstoffen des quasibinären Systems existieren drei feste Mischoxidphasen. Die prozentuale Zusammensetzung dieser Phasen, die Solidustemperaturen der einzelnen Phasenräume und die Lage und Temperatur der Eutektika zeigt Abbildung 5.1.

Das errechnete Phasendiagramm von Wu et al. [5.3] zeigt einige Abweichungen zu den experimentell ermittelten Verläufen der Liquidus- und Soliduslinien durch Mizuno et al. [5.2], die in Tabelle [5.1] dargestellt werden. Wu et al. [5.3] stellen ihr berechnetes Phasendiagramm dem experimentell ermittelten von Mizuno et al. [5.2] gegenüber.

Tabelle 5.1: Literaturdaten zu Schmelzpunkten und Solidustemperaturen

Phase/ Phasenraum		Mizuno et al. [5.2]	Wu et al. [5.3]	Gervais et al. [5.4]
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Solidustemp. [°C]	1760	1762	
$\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Schmelzpunkt [°C]	1920	1916	
$\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{-DyAlO}_3$	Solidustemp. [°C]	1890	1910	
$\text{DyAlO}_3$	Schmelzpunkt [°C]	2000	1992	
$\text{DyAlO}_3\text{-Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9$	Solidustemp. [°C]	1920	1923	
$\text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9$	Schmelzpunkt [°C]	1954	1952	1917
$\text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9\text{-Dy}_2\text{O}_3$	Solidustemp. [°C]	1830	1896	

Der größte Unterschied besteht in der Solidustemperatur des Zwei-Phasenraumes  $\text{Dy}_2\text{O}_3\text{-Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ . Wu et al. [5.3] bezweifeln die Richtigkeit der experimentell ermittelten



Temperatur von 1830 °C, da in allen  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Systemen mit den Elementen  $\text{Ln}=\text{Sm}$ ,  $\text{Eu}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Ho}$ ,  $\text{Er}$  und  $\text{Yb}$  die eutektische Temperatur weit höher ist.

Die Phase  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ist kubisch und liegt in der Granatstruktur vor,  $\text{DyAlO}_3$  ist orthorhombisch und liegt in der Perowskitstruktur vor und  $\text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  ist monoklin.

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  liegt in der hexagonalen Korundstruktur vor, während  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  kubisch ist. In dem modellierten Phasendiagramm von Wu et al. [5.3] zeigen sich Modifikationsänderungen des  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  in Abhängigkeit von der Temperatur. Im Allgemeinen ändern die Selten-Erd-Oxide ( $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ) mit steigender Temperatur ihre Struktur von kubisch (C) über (B) monoklin zu (A) hexagonal [5.3].

Auf der Grundlage, der von Mizuno et al. [5.2] bestimmten Liquidus-Kurven und den Schmelzpunkten, sowie den thermodynamischen Daten der Reinstoffe konnten Wu et al. [5.3] mit Hilfe eines Modells, das Phasendiagramm optimieren. Durch das Modell konnten sie außerdem die Bildungsenthalpien – und entropien sowie die freien Bildungsenthalpien aus den Oxiden der Phasen  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{DyAlO}_3$  und  $\text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  bestimmen [Tabelle 5.11, 5.12]. Abbildung 5.1 zeigt durch schwarze Balken angedeutet, die für die Messungen verwendeten Mischungen sowie die Temperaturbereiche, in denen die Messungen durchgeführt wurden.

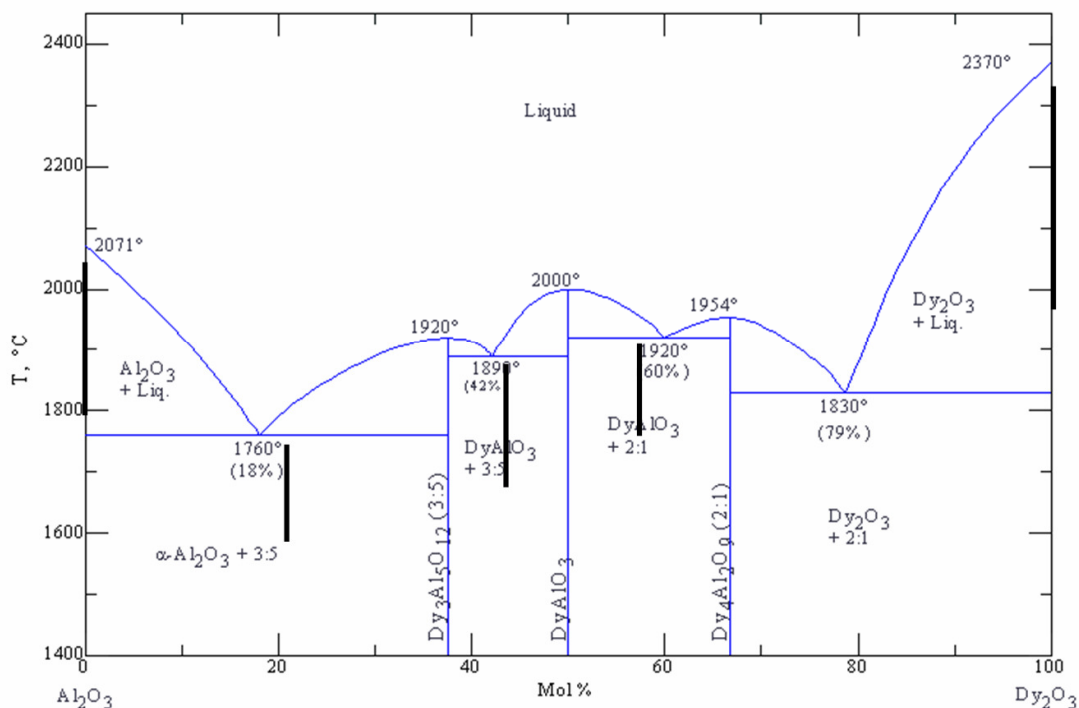


Abbildung 5.1: Phasendiagramm des Systems  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$  [5.2]

### 5.1.2 Charakterisierung der Proben

Die Proben für die Verdampfungsuntersuchungen, deren Zusammensetzungen Tabelle [5.2] zu entnehmen sind, wurden uns dankenswerterweise von der Fa. Philips zur Verfügung gestellt. Sie wurden dort durch die Röntgenbeugungsanalyse auf ihre Reinheit hin untersucht.. Zur Kalibrierung wurden  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle der Größe 3mm verwendet.  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  wurde als Pulver mit einer Reinheit von 99,9 mol-% verwendet.

Die Proben wurden im Anschluss an die Verdampfungsuntersuchungen nochmals einer Röntgenbeugungsanalyse unterzogen, um zu überprüfen, ob sich Veränderungen in der Phasenzusammensetzung vollzogen. Die Ergebnisse der Röntgenbeugungsanalyse können den Abbildungen II.1 und II.2 des Anhangs entnommen werden.

Die Zusammensetzungen der für die Messungen verwendeten Pulver sind in Tabelle 5.2 zusammengestellt. Sie wurden zur besseren Übersichtlichkeit bereits im Phasendiagramm (Abbildung 5.1) dargestellt.

Tabelle 5.2: Prozentuale Zusammensetzung der zweiphasigen Mischungen

Zwei-Phasenraum	Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3$ [mol-%]
$\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	81,25
$\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ - $\text{DyAlO}_3$	56,25
$\text{DyAlO}_3$ - $\text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9$	41,67
$\text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ - $\text{Dy}_2\text{O}_3$	16,33

### 5.1.3 Durchführung der Verdampfungsuntersuchungen

Die Verdampfungsuntersuchungen wurden mit zwei verschiedenen Knudsen-Massenspektrometern durchgeführt. Tabelle [5.3] ist zu entnehmen, welches Massenspektrometer dem jeweiligen Experiment diene.

Tabelle 5.3: Verdampfungsuntersuchungen mit Hilfe zweier Massenspektrometer

Zwei-Phasen-Raum	Zusammensetzung	Massenspektrometer Model	Elektronenenergie [eV]
Dy <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> - DyAlO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 56 mol-%	CH5 Finnigan MAT	27,7
Dy <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> - DyAlO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 56 mol-%	MAT 271 Finnigan MAT	69,9
DyAlO <sub>3</sub> - Dy <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 41 mol-%	MAT 271 Finnigan MAT	69,9
Dy <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>9</sub> - Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 16 mol-%	MAT 271 Finnigan MAT	69,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Dy <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 81 mol-%	MAT 271 Finnigan MAT	69,9

Die Verdampfungsuntersuchungen begannen mit der höchsten Temperatur des Messbereiches. Die Einstellung des Gleichgewichtes in der Knudsenzelle wurde durch Aufzeichnung der Intensität einer Spezies bei der höchsten Temperatur über eine halbe Stunde hin überprüft. Nach etwa 20 min. waren die Intensitäten praktisch zeitlich konstant, so dass mit der Messreihe begonnen werden konnte. Die Messpunkte wurden in der Regel so gewählt, dass zunächst von hohen zu niedrigen Temperaturen gemessen wurde, um anschließend einige Punkte bei höheren Temperaturen zu wiederholen. Dadurch sollte die Einstellung des Gleichgewichts überprüft werden.

Begonnen wurde mit der Messung der reinen Substanzen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu Kalibrierungszwecken. Anschließend folgte der Einbau einer zweiphasigen Probe in die Knudsenzelle. Die zweiphasige Probe wurde in der Regel über eine Woche hin auf Temperatur gehalten und täglich gemessen. Dem folgten wiederum ein Kalibriermessung mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und die Messung der nächsten zweiphasigen Probe.

Aus Tabelle [5.3] lässt sich entnehmen, dass die Messungen mit zwei verschiedenen Elektronenenergien durchgeführt wurden. Hieraus ergeben sich für die Berechnung der Partialdrücke die in Tabelle [5.4] aufgeführten Ionisierungsquerschnitte für die messbaren Gasphasenspezies.

Tabelle 5.4: verwendete Ionisierungsquerschnitte

Atom/ Molekül	$\sigma$ nach Mann [3.24] für 27,7 eV in [ $\text{\AA}^2$ ]	$\sigma$ nach Mann [3.24] für 69,9 eV in [ $\text{\AA}^2$ ]
O	0,811	1,268
Al	6,160	5,406
AlO	5,228	5,006
Al <sub>2</sub> O	9,848	9,060
Dy	13,787	10,235
DyO	10,949	11,186
DyO <sub>2</sub>	-	9,579

Für die bei den Verdampfungsuntersuchungen identifizierten Ionen  $\text{Al}^+$ ,  $\text{AlO}^+$  und  $\text{Al}_2\text{O}^+$  wurde entsprechend [1.9] eine einfache Ionisation der  $\text{Al(g)}$ - und  $\text{Al}_2\text{O(g)}$ -Spezies angenommen. Analog wurde mit  $\text{Dy}^+$  und  $\text{DyO}^+$  verfahren. Die über den verschiedenen Zusammensetzungen identifizierten Ionen können Tabelle 6.7 entnommen werden.

Zur Überprüfung der Reinstoffmessungen wurden verschiedene Reaktionen nach der Methode des zweiten und dritten Hauptsatzes ausgewertet und mit Literaturdaten verglichen. Tabelle [5.5] zeigt die gute Übereinstimmung der ermittelten Daten für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit denen von Markus [1.9].

Tabelle 5.5: Vergleich der in dieser Arbeit ermittelten Daten für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Literaturdaten. Eig. Daten stellen einen Mittelwert aus 2 Messungen dar. Die mittlere Temperatur  $T_M$  betrug bei [1.9] 2150 K; die der eigenen Daten 2128 K.

Reaktion	$\Delta H^\circ_{TM}$ kJ/mol 2.HS	$\Delta G_{TM}$ kJ/mol	$\Delta H^\circ_{298}$ kJ/mol 2.HS	$\Delta H^\circ_{298}$ kJ/mol 3.HS	$\Delta S^\circ_{TM}$ J/mol *K 2.HS	$\Delta S^\circ_{298}$ J/mol *K 2.HS
I [1.9]	567,5±26,2	253±8,2	567,1±26,2	528,9±8,2	145,9±9,9	147,9±9,9
Eig.Daten	554,28±1,2	254,15±3,9	554,76±1,1	526,30±0,0	141,03±0,5	138,9±0,5
II [1.9]	1128,9±80,6	495,1±14,8	1124,3±80,6	1018,6±14,8	294,8±38,3	286,5±38,3
Eig.Daten	1051,39±41,3	500,23±5,7	1046,28±41,8	1020,83±4,4	258,88±18,6	267,15±18,2
III [1.9]	561,2±75,2	239,2±10,3	556,2±75,2	486,4±10,3	149,8±37	139,5±37
Eig.Daten	512,13±18,9	248,66±5,5	506,54±19,6	428,49±12,1	123,75±9,8	134,15±9,4
I $\text{Al}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{AlO}(\text{g}) + \text{Al}(\text{g})$ II $\text{Al}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{Al}(\text{g}) + \text{O}(\text{g})$ III $\text{AlO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Al}(\text{g}) + \text{O}(\text{g})$						

Die Partialdrücke der Sauerstoffspezies  $\text{O}(\text{g})$ , die zur Berechnung der Reaktionen II und III benötigt wurden, wurden unter Verwendung der in [1.9] bestimmten Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion III berechnet.

Bei den Verdampfungsuntersuchungen an reinem  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  konnten die Spezies  $\text{Dy}^+$  und  $\text{DyO}^+$  identifiziert und gemessen werden. In Tabelle [5.6] werden die ermittelten Daten für eine Reaktion mit den Daten aus der FACTSage-Datenbank [2.2] verglichen. Die berechnete Reaktion wurde auch für die Ermittlung der  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ -Aktivität verwendet.

Tabelle 5.6: Vergleich der in dieser Arbeit ermittelten Daten für  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  mit Literaturdaten

Reaktion $T_M=2391 \text{ K}$	$\Delta H^\circ_{TM}$ kJ/mol 2.HS	$\Delta G_{TM}$ kJ/mol	$\Delta H^\circ_{298}$ kJ/mol 2.HS	$\Delta S^\circ_{TM}$ J/mol *K 2.HS	$\Delta S^\circ_{298}$ J/mol *K 2.HS
I [2.2]	1264,31	515,88	1368,59	313,01	411,94
Eig. Daten	1254,33±5,5	483,73±1,1	1358,61±5,5	322,25±1,8	421,18±1,8
I $\text{Dy}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{Dy}(\text{g}) \rightleftharpoons 3 \text{DyO}(\text{g})$					

### 5.1.4 Thermodynamische Aktivitäten

Die ermittelten Partialdrücke der Spezies können zur Berechnung der chemischen Aktivität von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  in den Mischoxidphasen verwendet werden. Hierzu wurden Reaktionen herangezogen, an denen nur die gemessenen Gasspezies teilhaben und somit auf die rechnerische Ermittlung des Sauerstoffpartialdruckes verzichtet werden kann.

Die Bestimmung der Aktivitäten erfolgte über die Gleichgewichtskonstante der Reaktionsgleichungen:



In Abschnitt 3.2.5.2 wurde bereits erläutert, dass durch die Verwendung der gleichen Ionisierungsquerschnitte  $\sigma$  und den Druckkalibrierkonstanten  $k$  die thermodynamischen Aktivitäten direkt aus den Intensitäten berechnet werden können.

Daraus ergeben sich für die Reaktionen 5.1-5.3 folgende Gleichungen:

$$a(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{p(\text{Al})_r \cdot p(\text{AlO})^3}{p(\text{Al}) \cdot p(\text{AlO})_r^3} = \frac{I(\text{Al})_r \cdot I(\text{AlO})^3}{I(\text{Al}) \cdot I(\text{AlO})_r^3} \quad (5.4)$$

$$a(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{p(\text{Al})_r^4 \cdot p(\text{Al}_2\text{O})^3}{p(\text{Al})^4 \cdot p(\text{Al}_2\text{O})_r^3} = \frac{I(\text{Al})_r^4 \cdot I(\text{Al}_2\text{O})^3}{I(\text{Al})^4 \cdot I(\text{Al}_2\text{O})_r^3} \quad (5.5)$$

$$a(\text{Dy}_2\text{O}_3) = \frac{p(\text{Dy})_r \cdot p(\text{DyO})^3}{p(\text{Dy}) \cdot p(\text{DyO})_r^3} = \frac{I(\text{Dy})_r \cdot I(\text{DyO})^3}{I(\text{Dy}) \cdot I(\text{DyO})_r^3} \quad (5.6)$$

Aus den ermittelten Aktivitäten lässt sich die Freie Bildungsenthalpie der reinen Phasen  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{DyAlO}_3$  und  $\text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  aus den Oxiden  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  gemäß den Gleichungen [5.7-5.9] berechnen:

$$\Delta_f G^0_{\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}}(T_M) = T_M \cdot R \cdot \ln \left[ (a_{\text{Dy}_2\text{O}_3})^{1,5} \cdot (a_{\text{Al}_2\text{O}_3})^{2,5} \right] \quad (5.7)$$

$$\Delta_f G^0_{\text{DyAlO}_3}(T_M) = T_M \cdot R \cdot \ln \left[ (a_{\text{Dy}_2\text{O}_3})^{0,5} \cdot (a_{\text{Al}_2\text{O}_3})^{0,5} \right] \quad (5.8)$$

$$\Delta_f G^0_{\text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9}(T_M) = T_M \cdot R \cdot \ln \left[ (a_{\text{Dy}_2\text{O}_3})^2 \cdot (a_{\text{Al}_2\text{O}_3}) \right] \quad (5.9)$$

Dabei lassen sich aus den in einem Zwei-Phasen-Raum ermittelten Aktivitätsdaten nutzen, um die freie Bildungsenthalpie beider beteiligten Phasen zu ermitteln.

Tabelle 5.7 zeigt, dass durch die Messungen in den beiden Zwei-Phasen-Räumen  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ - $\text{DyAlO}_3$  und  $\text{DyAlO}_3$ - $\text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  die Berechnung der freien Bildungsenthalpien der Phase  $\text{DyAlO}_3$  möglich ist. So zeugt eine Übereinstimmung der Daten für  $\text{DyAlO}_3$  für die Konsistenz der Daten.

Tabelle 5.7: Berechnung der freien Bildungsenthalpien aus verschiedenen Zwei-Phasen-Räumen

Zwei-Phasenraum	$\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ - $\text{DyAlO}_3$	$\text{DyAlO}_3$ - $\text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9$
Berechnete	$\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	$\text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9$
freie Bildungsenthalpien	$\text{DyAlO}_3$	$\text{DyAlO}_3$

Mit Hilfe der Enthalpieinkremente aus der FACT-Datenbank [2.2] erfolgte die Berechnung für 298K.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Aktivitäten und damit die Freien Bildungsenthalpien der Verbindungen aus den Oxiden wie folgt berechnet. Zunächst wurden die über den reinen Phasen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  gemessenen Intensitäten in einem Arrhenius-Diagramm ( $\log(I \cdot T)$  gegen  $1/T \cdot 10^5$ ) aufgetragen. Die Steigungen und Achsenabschnitte der Ausgleichsgeraden wurden verwendet, um Intensitäten über den Reinstoffen für die Messtemperaturen der zweiphasigen Proben zu erhalten. So konnten Aktivitäten für jede Messtemperatur der zweiphasigen Proben bestimmt werden. Der Grund für diesen Weg der Auswertung ist die Tatsache, dass sich die Intensitäten der Gasspezies als äußerst empfindlich gegenüber dem Sauerstoffpartialdruck zeigten. Dieser wirkte sich bei den Reinstoffmessungen nicht so stark aus wie bei den Messungen der zweiphasigen Proben. So kann ein Fehler, der durch eventuell leicht differierende Ausgleichsgeraden der Spezies über den zweiphasigen Proben entsteht, vermieden werden.

Die Aktivitäten und die freien Bildungsenthalpien für die einzelnen Messpunkte sind dem Anhang zu entnehmen. Die freien Bildungsenthalpien jedes Messpunktes wurden mit Hilfe der Enthalpieinkremente für 298 K berechnet. Aus allen ermittelten Daten wurde ein Mittelwert gebildet [Tab. 5.9, 5.10].

Tabelle 5.8: Identifizierte Gasphasenspezies über den untersuchten Zusammensetzungen

Identifizierte Gasphasenspezies	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 56 mol-% (27,7 eV)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 56 mol-% (69,9 eV)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 41 mol-% (69 eV)
	Al, AlO, Al <sub>2</sub> O Dy, DyO	Al, AlO, Al <sub>2</sub> O, Dy, DyO	Al, Al <sub>2</sub> O, Dy, DyO, DyO <sub>2</sub>

### 5.1.5 Verdampfungsuntersuchungen an Proben des Zwei-Phasen-Raumes Dy<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-DyAlO<sub>3</sub>

Verdampfungsuntersuchungen an Proben der Zusammensetzung Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 56 mol-% im Zwei-Phasen-Raum Dy<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-DyAlO<sub>3</sub> wurden, wie aus Tabelle 6.3 zu ersehen ist, auf beiden Massenspektrometern durchgeführt. Beide Messungen zeigten im Massenspektrum die Ionen Al<sup>+</sup>, AlO<sup>+</sup>, Dy<sup>+</sup>, DyO<sup>+</sup>. Das Ion Al<sub>2</sub>O<sup>+</sup> konnte nur bei einer Elektronenenergie von 27,7 eV gemessen werden. Entsprechend wurden die Aktivitäten, die sich im Anhang finden lassen [II.9] nach Gleichung [5.2] berechnet. Die berechneten Partialdrücke der Messungen mit einer Elektronenenergie von 27,7 eV und 69,9 eV zeigen Abbildung 5.2 und 5.3.

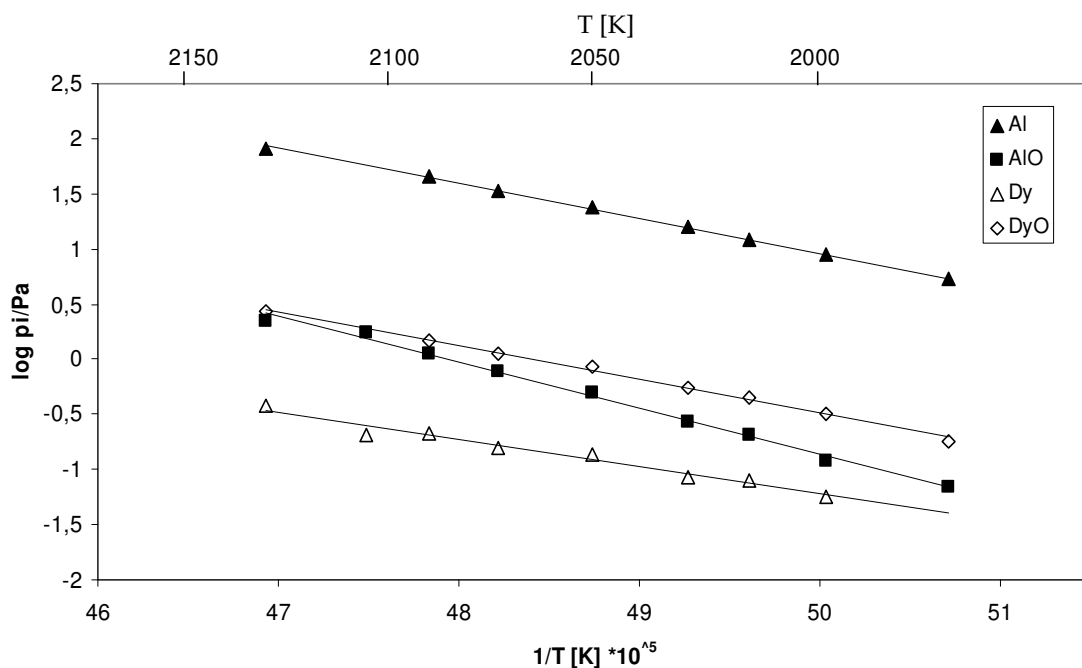


Abbildung 5.2: Temperaturabhängigkeit der Partialdrücke der Gasphasenspezies  
(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 56 mol-%, 27 eV)



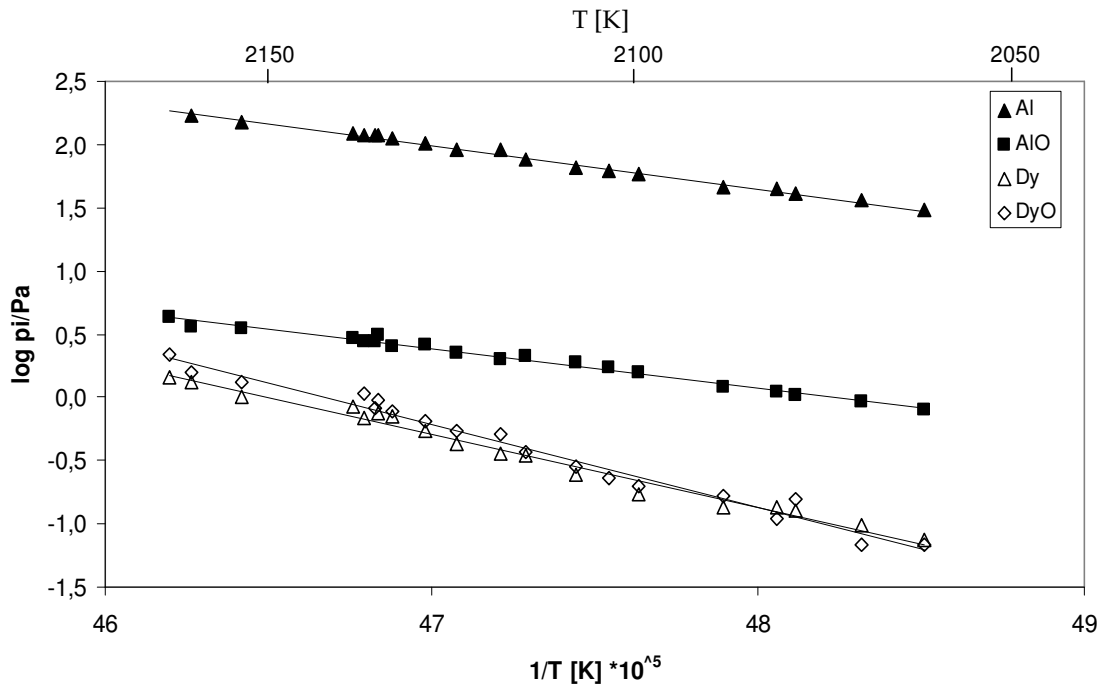


Abbildung 5.3: Temperaturabhängigkeit der Partialdrücke der Gasphasenspezies ( $Al_2O_3$  56 mol-%, 69,9 eV)

Tabelle 5.9 zeigt die aus den Aktivitäten ermittelten freien Bildungsenthalpien für 298 K. Dabei handelt es sich bei jedem Wert um einen Mittelwert aller Messpunkte einer einzelnen Messung. Aus der Messreihe, die mit einer Elektronenenergie von 27,7 eV durchgeführt wurde, wurden 2 Messungen ausgewertet, mit einer Elektronenenergie von 69,9 eV waren es drei Messungen. Die hohe Anzahl der Messpunkte in der Messreihe mit 69,9 eV erklärt sich aus der Tatsache, dass das Massenspektrometer des Typs MAT 271 vollautomatische Messungen zulässt. Die Tatsache, dass es sich um zwei unabhängige Messungen handelt, die auf verschiedenen Massenspektrometern durchgeführt wurden, ist ein Zeichen für die Konsistenz der Daten.

Die Intensitäten ausgewählter Messungen der beiden Messreihen können dem Anhang [II.3, II.6] entnommen werden.

Tabelle 5.9: Berechnete freie Bildungsenthalpien. Mittelwerte aus n Messpunkten

Messreihe	$\Delta_f G_{298}(\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12})$ kJ/mol	$\Delta_f G_{298}(\text{DyAlO}_3)$ kJ/mol	Messpunkte n
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$-140,3 \pm 11,5$	$-43,7 \pm 2,3$	8
56 mol-%	$-131,3 \pm 7,3$	$-40,9 \pm 2,0$	7
27,7 eV			
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$-149,6 \pm 13,66$	$-42,4 \pm 4,6$	9
56 mol-%	$-162,2 \pm 23,15$	$-48,1 \pm 8,6$	19
69,9 eV	$-165,93 \pm 32,35$	$-49,74 \pm 10,8$	18

### 5.1.6 Verdampfungsuntersuchungen an Proben der Zwei-Phasen-Raumes $\text{DyAlO}_3$ - $\text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9$

Die Verdampfungsuntersuchungen an Proben der Zusammensetzung  $\text{Al}_2\text{O}_3$  41 mol-% im Zwei-Phasen-Raum  $\text{DyAlO}_3$ - $\text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  wurden bei einer Elektronenenergie von 69,9 eV durchgeführt. Die identifizierten Spezies sind  $\text{Al}^+$ ,  $\text{Al}_2\text{O}^+$ ,  $\text{Dy}^+$ ,  $\text{DyO}^+$  und  $\text{DyO}_2^+$ . Abbildung 5.4 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Partialdrücke über dieser Probe.

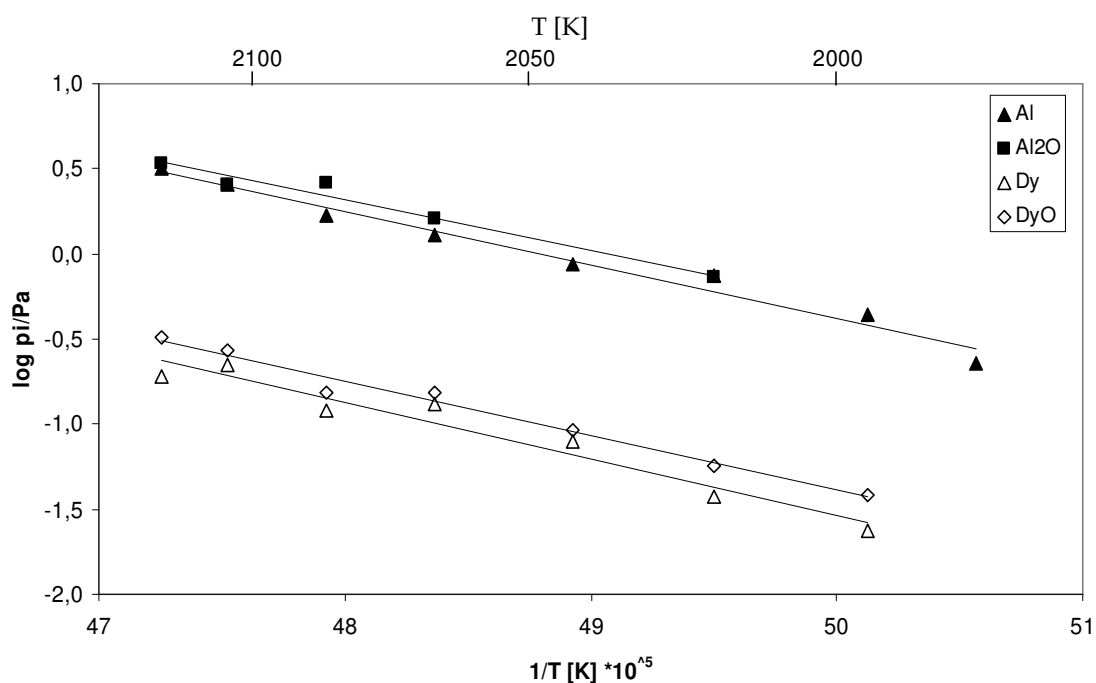


Abbildung 5.4: Temperaturabhängigkeit der Partialdrücke der Gasphasenspezies ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  41 mol-%, 69,9 eV)

Die aus den ermittelten Aktivitäten berechneten freien Bildungsenthalpien sind der Tabelle 5.10 zu entnehmen. Die Ionenintensitäten, Aktivitäten und freien Bildungsenthalpien aller Messpunkte lassen sich im Anhang finden [II.9, II.12].

Tabelle 5.10 : Berechnete freie Bildungsenthalpien aus n Messpunkten

Messreihe	$\Delta_f G_{298}(\text{DyAlO}_3)$ kJ/mol	$\Delta_f G_{298}(\text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9)$ kJ/mol	Messpunkte n
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 41	-48,0±9,4	-110,3±24,1	3
mol-%	-56,4±10,5	-127,8±31,1	4
	-48,6±8,5	-114,1±8,5	5

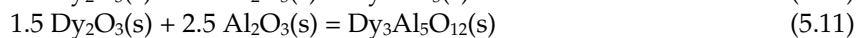
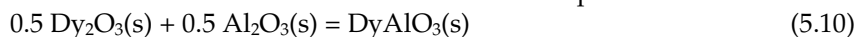
### 5.1.7 Verdampfungsuntersuchungen an Proben der Zwei-Phasen-Räume Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Dy<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> und Dy<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Die Proben Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 16 mol-% und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 81 mol-% beschreiben zwei Zusammensetzungen in den Zwei-Phasen-Räumen, in denen die beiden Endglieder des Systems, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, als Phase vorliegen. Die gemessenen Intensitäten der Al-Spezies im Zwei-Phasen-Raum Dy<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sowie die Intensitäten der Dy-Spezies im Zwei-Phasen-Raum Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Dy<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> reichten für eine sinnvolle Berechnung der Aktivitäten nicht aus.

### 5.1.8 Diskussion und Vergleich mit Literaturdaten

Die in der Literatur vorhandenen thermodynamischen Daten zu den drei Mischoxidphasen Dy<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, DyAlO<sub>3</sub> und Dy<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub> stützen sich auf im Wesentlichen auf drei Referenzen [5.3, 5.5, 5.6]. Die Literaturdaten der freien Bildungsenthalpien der Phasen aus ihren Oxiden werden in Tabelle [6.10] gegenübergestellt. Tabelle [6.11] zeigt die Literaturwerte für die Standardbildungsenthalpien- und entropien. Der Vergleich zeigt deutlich die großen Abweichungen der Daten je nach Referenz und erklärt, warum mit der vorliegenden Arbeit die für die zum Modellieren von Korrosionsprozessen so wichtigen thermodynamischen Daten der Oxide bestimmt wurden.

Tabelle 5.11: Literaturdaten der Reaktionsenthalpien für die Reaktionen



Referenz	T	Dy <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	DyAlO <sub>3</sub>	Dy <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	Dy <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	DyAlO <sub>3</sub>	Dy <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>9</sub>
	[K]	$\Delta_f H(T)$ [kJ/mol]			$\Delta_f S(T)$ [kJ/mol*K]		
[5.5]	977	-97,67±3,43	-21,39±1,35	-	-	-	-
[5.6]	298	-209,2	-87,78	-	-6,49	-3,97	-
[5.3]	298	-246,8	-40,49	-	-8,96	-9,11	-

Tabelle 5.12 zeigt den Vergleich der Standardbildungsenthalpien- und entropien der einzelnen Referenzen.

Tabelle 5.12: Literaturdatenvergleich der Standardbildungsenthalpien- und Entropien

Phase	Cordfunke et al. [5.6]		Kanke et al. [5.5]		Wu et al. [5.3] <sup>a</sup>	
	$\Delta_f H^\circ_{298K}$ (kJ/mol)	$\Delta_f S^\circ_{298K}$ (J/mol*K)	$\Delta_f H^\circ_{298K}$ (kJ/mol)	$\Delta_f S^\circ_{298K}$ (J/mol*K)	$\Delta_f H^\circ_{298K}$ (kJ/mol)	$\Delta_f S^\circ_{298K}$ (J/mol*K)
Dy <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	-7203,7 ± 8,8	357,17 ± 0,3	-7079,2	352	-7174,8	361,4
DyAlO <sub>3</sub>	-1860,5 ± 2,2	99,58 ± 0,1			-1798,3	113,1
Dy <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	-5631,0 ± 6,9	356,37 ± 0,3	-1790,2	100,4	-5481,9	375,7

<sup>a</sup>Mit Hilfe der FACTSage-Software [2.2] berechnete Werte

Kanke et al. [5.5] sowie Cordfunke et al. [5.6] bedienten sich zur Bestimmung der Daten der Lösungskalorimetrie. Wu et al. [5.3] ermittelten ihre Daten durch Modellrechnungen, auf der Grundlage der von Mizuno et al. [5.2] experimentell bestimmten Liquiduskurven mit der Methode der Minimierung der Fehlerquadrate. Zum Vergleich wurden die Standardbildungsenthalpien- und entropien nach der Methode von Neumann-Kopp abgeschätzt [Tabelle 5.13]. Dazu wurden die Daten der Standardbildungsenthalpien- und entropien, Wärmekapazitäten und freien Standardbildungsenthalpien der reinen Phasen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stöchiometrisch für die Bildung der Aluminate eingesetzt.

Tabelle 5.13: Thermodynamische Daten abgeschätzt nach Neumann-Kopp

Phase	$\Delta_f H^\circ_{298K}$ (kJ/mol)	$\Delta_f S^\circ_{298K}$ (J/mol*K)	$C_{p298K}$ (J/mol*K)	$\Delta_f G^\circ_{298K}$ (kJ/mol)
Dy <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	-6981,55	351,985	372,139	-7086,494
DyAlO <sub>3</sub>	-1768,85	100,355	97,68	-1798,771
Dy <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	-5400,4	350,5	311,621	-5504,902

Daten für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [II.1, II.2]

Nach Schmalzried [5.7] liegen die Bildungsentropien  $\Delta_f S^\circ$  von Oxiden in der Regel nahe Null. Durch die Aktivitätsmessungen konnten die freien Bildungsenthalpien  $\Delta_f G$  bestimmt werden. Kalorimetrische Messungen liefern dagegen die Enthalpien  $\Delta_f H$ . Durch den Zusammenhang [3.48] wird deutlich, dass bei einem Entropiewert von nahe Null der Wert der Enthalpie  $\Delta_f H$  direkt mit dem Wert der freien Bildungsenthalpie verglichen werden kann.

Tabelle 5.14: Vergleich der in dieser Arbeit ermittelten Daten mit den Literaturdaten

Referenz	Dy <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> $\Delta_f G^\circ_T$ (kJ/mol)	DyAlO <sub>3</sub> $\Delta_f G^\circ_T$ (kJ/mol)	Dy <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>9</sub> $\Delta_f G^\circ_T$ (kJ/mol)
Kanke et al. [5.5]	-97,67	-21,39	–
Cordfunke et al. [5.6]	-207,27	-86,59	–
Wu et al. [5.3]	-244,13	-37,78	–
Eig. Daten <sup>a</sup>	-149,89±14,54	-47,23±4,9	-117,39±9,19

<sup>a</sup> Mittelwert aus allen Messungen

Die Tabelle 5.14 zeigt einen Vergleich der in dieser Arbeit ermittelten Daten mit den Literaturdaten. Es zeigt sich, dass die freie Bildungsenthalpie aus den Oxiden für DyAlO<sub>3</sub> dem Wert von Wu et al. [5.3] am nächsten kommt. Der Wert für die Phase Dy<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> liegt zwischen den Daten von Kanke et al. [5.5] und Cordfunke et al. [5.6].

## 6. Generelle Diskussion

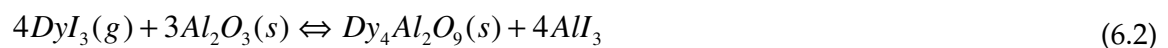
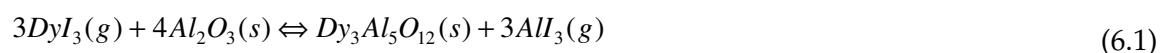
Die folgende generelle Diskussion soll sich zunächst den Auslagerungsexperimenten, ihren Ergebnissen und Beobachtungen widmen und stellt die dadurch gewonnenen Schlussfolgerungen dar. Aus den Beobachtungen konnten zwei Modelle entwickelt werden, die die Prozesse in den untersuchten, korrosiven Systemen NaI-DyI<sub>3</sub>, NaI-CeI<sub>3</sub> und NaBr-DyBr<sub>3</sub> beschreiben. Die Ergebnisse der Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie zu den thermodynamischen Daten der Korrosionsphasen Dy<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, DyAlO<sub>3</sub> und Dy<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub> werden im Hinblick auf die beobachteten Phasen und deren berechneten Stabilitäten in den Auslagerungsampullen diskutiert. Abschließend sollen geeignete Maßnahmen, die die Korrosion durch die Schmelze in PCA-Entladungsgefäßen realer Metallhalogenid-Entladungslampen heruntersetzen können, diskutiert werden.

Die bisherigen Ansätze, die Korrosion und den Transport von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu beschreiben, beschränkten sich auf die Annahme von Gasphasenreaktionen. Um diese zu ermöglichen müssen in der Gasphase sowohl aluminiumhaltige als auch sauerstoffhaltige Gasspezies vorhanden sein. Durch massenspektrometrische Messungen zur Korrosion von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch DyI<sub>3</sub> konnte Markus [2.1] die Spezies AlO(g) nachweisen. In späteren Messungen konnte von Markus ebenfalls die Spezies AlOI(g) aufgefunden werden.

Der Gasphasenspezies AlOI(g) kommt, in dem von Suijker [6.1] aufgestellten Modell des Transports, eine wichtige Bedeutung zu.

Suijker [6.1] postulierte einen Kreisprozess durch die beiden Spezies AlI<sub>3</sub>(g) und AlOI(g).

Dieser Kreisprozess wird durch die Initialreaktionen,



durch die  $AlI_3(g)$  entsteht, ausgelöst.

Das so gebildete  $AlI_3(g)$  kann nach Suijker [6.1] mit festem oder gelösten  $Al_2O_3$  zu  $AlOI(g)$  reagieren. Die Rückreaktion lautet entsprechend:



Die Reaktion stellt somit den postulierten Kreisprozess dar. In heißeren Bereichen kommt es zur Korrosion von  $Al_2O_3$ ; in kälteren Bereichen zur Abscheidung von  $Al_2O_3$  durch  $AlI_3(g)$  und  $AlOI(g)$ .

Zunächst soll kurz auf die Methodik der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente eingegangen werden. Die Auslagerungsexperimente haben sich als sehr gute Methode bewährt, Korrosionsprozesse und -phänomene realer Lampen zu simulieren. Viele Beobachtungen, die aus Lampenbrennern bekannt sind, konnten mit Hilfe der isothermen und Gradientenexperimente auch in den ausgelagerten Ampullen nachvollzogen werden. Die Zuordnung der höchsten Korrosionsrate zu einer bestimmten Zusammensetzung kann nur phänomenologisch erfolgen. Es können keine quantifizierbaren transportierten Mengen angegeben werden. Der Transport über die Schmelzphase kann nicht, wie der Gasphasentransport, deutlich auf zwei Reaktionsräume beschränkt betrachtet werden. Da der Schmelztransport von  $Al_2O_3$  innerhalb einer Ampulle aus  $Al_2O_3$  stattfindet, kommt es immer wieder zur lokalen Auflösung, zum Transport und, entsprechend den Ausführungen in Kap. [3.3.7] zur Abscheidung. Deshalb muss der Gesamteindruck der Korrosionsprozesse betrachtet werden.

Die Untersuchung der Gesamtlöslichkeit bei 1400 K in allen beschriebenen Systemen hat gezeigt, dass die Aluminiumgehalte gering sind. Das Beispiel der äquimolaren Mischungen NaI-DyI<sub>3</sub>, die eine Gesamtsalzmenge von 230 mg enthielten und in denen 2 bis 8 µg Aluminium analysiert werden konnte, zeigt, dass verlässliche Werte nur über eine große Anzahl von Proben erzielt werden können. Der relative Fehler der ICP/AES-Analysen beträgt für Konzentrationen von 2 bis 8 µg 20%. Durch die Anzahl, der in dieser Arbeit analysierten Proben, konnten dennoch konsistente Daten ermittelt werden. Das zeigt sich in den Löslichkeitsverläufen der NaX-LnX<sub>3</sub> (Ln=Ce, Dy; X=I, Br)-Systeme, die alle einen Trend zur höheren Gesamtlöslichkeiten mit steigender LnX<sub>3</sub>-Konzentration aufzeigen.

Die Auslagerungsexperimente im System NaI-DyI<sub>3</sub> von Markus [2.1] führten zu dem Ergebnis, dass eine nennenswerte Korrosion, verbunden mit der Auflösung und dem Transport von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nur in Anwesenheit einer mit der Gasphase im Gleichgewicht stehenden Schmelze möglich ist. Es wurde daher vermutet, dass die Korrosivität einer Schmelze eng mit der Löslichkeit von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Verbindung steht.

Daher wurden Gesamtlöslichkeiten in folgenden Systemen untersucht [Tabelle 6.1]:

Tabelle 6.1 : Systeme, die hinsichtlich der Gesamtlöslichkeit von Al untersucht wurden.

System	Temperatur
NaI-DyI <sub>3</sub>	1400 K
NaI-CeI <sub>3</sub>	1400 K
NaBr-DyBr <sub>3</sub>	1300 K
NaI-CaI <sub>2</sub>	1400 K

Die isothermen Auslagerungsversuche waren ursprünglich zur Untersuchung der Löslichkeiten geplant. Die ersten Experimente zeigten bereits, dass ein thermischer Gradient von nur 3-5 K für einen deutlichen Transport ausreicht. Daraufhin wurden diese Ampullen gezielt auf Korrosionsprozesse untersucht.

Die Untersuchungen aller NaX-LnX<sub>3</sub>-Systeme zeigen tendenziell eine Zunahme der Aluminiumgehalte zur reinen LnX<sub>3</sub>-Komponente. Die höchste Korrosion konnte in diesen Systemen bei Zusammensetzungen nahe 50 mol-% festgestellt werden. Im System NaI-CeI<sub>3</sub> wird dies sehr viel deutlicher als im System NaBr-DyBr<sub>3</sub>. Im System NaI-CaI<sub>2</sub> findet man die höchste Gesamtlöslichkeit aller Systeme. Jedoch konnten keine korrosiven Prozesse festgestellt werden.

Diese Beobachtung steht in scheinbarem Widerspruch zu der Annahme, dass der Transport über die Schmelze eine Funktion der temperaturabhängigen Löslichkeit darstellt. Dieser Widerspruch lässt sich erklären, wenn der untersuchte Temperaturbereich berücksichtigt wird. Im System NaI-DyI<sub>3</sub> konnte gezeigt werden, dass sich die analysierten Al-Gehalte bei 1400 K einer äquimolaren Mischung nahe am Blindwert von 2 µg bewegen. Lagert man die Proben bei 1300 K aus, ergibt sich nach Subtraktion des Blindwertes keine Löslichkeit. Nur über die große Anzahl von Proben konnten konsistente Daten ermittelt werden. Die chemische Analyse der drei NaI-DyI<sub>3</sub>-Mischungen, der im thermischen Gradienten ausgelagerten Proben, zeigte bei der



niedrigsten Temperatur 1448 K auch keine nennenswerte Erhöhung der Al-Gehalte. Erst bei 1598 K steigen die Gesamtlöslichkeiten signifikant an. Die Berechnung der Differenz  $\Delta c$  der Al-Konzentration zwischen beiden Reaktionsräumen der Gradientenproben (vergl. Kap.4.2.1) in Analogie zu dem Wert  $\Delta p$  für den chemischen Gasphasentransport zeigte, dass sich erst bei hohen Temperaturen Unterschiede zwischen den einzelnen Zusammensetzungen einstellen. Die äquimolare Zusammensetzung (NaI-DyI<sub>3</sub> 1:1) wies dabei den höchsten Wert für  $\Delta c$  auf. Ein großer Wert  $\Delta c$  bedeutet ein großes Konzentrationsgefälle im System. Da die Gesamtlöslichkeiten betrachtet wurden, kann dieses Konzentrationsgefälle sowohl durch Diffusion als auch Konvektion der Gas- bzw. Schmelzphase ausgeglichen werden. Das System ist demnach bestrebt diesen Konzentrationsgradienten auszugleichen. Diese Überlegungen decken sich mit der Beobachtung, dass die äquimolare Zusammensetzung, den in seiner Gesamtheit betrachteten, stärksten Korrosionsangriff bewirkt. Für das Gesamtsystem bedeutet das, dass die Al-Gehalte in Abhängigkeit von der Zusammensetzung innerhalb der pseudobinären Systeme unterschiedlich stark ansteigen. So stellen die ermittelten Kurven der Gesamtlöslichkeiten, die in Richtung der Seltenerdkomponente hin ansteigen, nur eine Momentaufnahme dar. Es ist wahrscheinlich, dass äquimolare Mischungen bei noch höheren Temperaturen, die Al-Gehalte von Seltenerd-reichen Mischungen übersteigen, d.h äquimolare Mischungen werden einen höheren Wert für  $\Delta c$  haben. Wenn diese Feststellung gilt, so gleichen sich die untersuchten NaX-LnX<sub>3</sub> bei 1300 K und 1400 K sehr.

Die Anwendung des Wertes  $\Delta c$  kann jedoch nicht alle Beobachtungen erklären. So zeigt die reine DyI<sub>3</sub> – Mischung einen ähnlichen Wert für  $\Delta c$  wie die 3:1 Zusammensetzung (NaI-DyI<sub>3</sub> 75-25 mol-%) [Tabelle 4.2]. Trotzdem konnte in reinem DyI<sub>3</sub> kein Transport beobachtet werden, in der 3:1 - Mischung dagegen schon. Zur Erklärung dieses Umstandes muss auf den Prozess der Auflösung und die sich daraus ergebene Struktur der Schmelze eingegangen werden. Skybakmoen et al. [3.11] und Sterten et al. [3.12] konnten die Komplexe Al<sub>2</sub>OF<sub>2</sub><sup>2-</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>6</sub><sup>4-</sup>, Al<sub>2</sub>OF<sub>10</sub><sup>6-</sup> in einer kryolithischen Schmelze, in der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gelöst wurde, nachweisen. Diese existieren in den Schmelzen bei 1 atm. Unter dem hohen Druck, der in den Auslagerungsampullen herrschte, soll in Analogie zu [3.11, 3.12] angenommen werden, dass auch entsprechende Aluminiumoxyiodide in den ausgelagerten Schmelzen existieren. Da diese Komplexe in gesättigten Schmelzen aufgefunden wurden, wurde bereits die NaF-Komponente

berücksichtigt. Das bedeutet, dass ein Ladungsausgleich nur durch entsprechende Konzentrationen  $\text{Na}^+$  realisiert werden kann. Unter der Annahme, dass in äquimolaren oder ähnlichen Mischungen höherwertige Komplexe ein Konzentrationsmaximum in der Schmelze erreichen, müssten sie durch eine hohe Konzentration  $\text{Na}^+$  ladungsneutral gehalten werden. In äquimolaren Mischungen  $\text{NaX-LnX}_3$  wäre das der Fall.

Entsprechend den Betrachtungen von Markus [1.9] im binären System  $\text{NaI-DyI}_3$  sollte die Zusammensetzung im ternären System  $\text{NaI-DyI}_3$  (1:1)- $\text{Al}_2\text{O}_3$  ein Minimum der negativen Exzessenthalpie haben.

Nach den Untersuchungen von Gruehn und Glaum [3.19] wurde bei Untersuchungen zum chemischen Transport von Oxiden wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durch Seltenerdhalogenide festgestellt, dass das Halogenid unter völliger Umsetzung zu  $\text{AlX}_3(\text{g})$  bzw.  $\text{Al}_2\text{X}_6(\text{g})$  aufgebraucht wurde. Das spiegelt sich in Reaktion [4.01-4.04] wieder. Die Reaktionen führen nur zur Bildung von  $\text{AlI}_3$  und entsprechender Dy-Aluminate. Ein möglicher Schmelztransport ist nicht mehr möglich.

Dieser Umstand wird auch durch die Auslagerungsexperimente bestätigt, bei denen kein Schmelztransport von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beobachtet werden konnte.

Aluminium hat in der Schmelze die Eigenschaft eines Netzbildners. Natrium, die eines Netzbrechers. Betrachtet man die initialen Reaktionen [6.01-6.04], die zur Lösung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  herangezogen wurden, so wird deutlich, dass die Seltenerd-Komponente notwendigerweise zur Verfügung stehen muss. Es konnte gezeigt werden, dass reine  $\text{NaI}$ -Schmelzen nahezu kein  $\text{Al}$  lösen können. Reagiert nun eine reine  $\text{DyI}_3$ -Schmelze mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  stehen keine ladungsausgleichenden Kationen zur Verfügung, da sich Dy wie  $\text{Al}$  verhält und nach [3.16] aufgrund gleicher Wertigkeit  $\text{DyI}_6^{3-}$ -Anionen bildet. Daher kommt es zur vollständigen Umsetzung bis die Reaktion zum Erliegen kommt [6.01-6.04]. Mit zunehmender Konzentration von  $\text{NaI}$  kann ein Ladungsausgleich stattfinden. Die Konzentration von  $\text{NaI}$  erreicht ein Maximum in äquimolaren Mischungen. Jenseits dieser Zusammensetzung, zu  $\text{NaI}$ -reicheren Mischungen hin, nimmt wiederum die Seltenerdkomponente ab, so dass nicht genügend  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gelöst werden konnte.

Des Weiteren muss von einem Einfluss des netzwerkbrechenden Elements auf die Mobilität innerhalb der Schmelze Bezug genommen werden. In reinen silikatischen Schmelzen zeigt sich, dass diese eine hohe Ordnung aufweisen und eine relativ geordnete Struktur besitzen. Natrium als Netzbrecher dient hier als Brücke analog

zu Wasserstoffbrücken in  $\text{H}_2\text{O}$ . In solch starren Schmelzen kann von einer geringeren Mobilität der Komponenten ausgegangen werden, da sie ein starres Netzwerk ausbilden. Ihre Viskosität ist groß.

Aus den vorausgegangenen Betrachtungen wird deutlich, dass eine äquimolare Zusammensetzung  $\text{NaX-LnX}_3$  ein Maximum hinsichtlich Mobilität und Löslichkeit von Al-haltigen Spezies zeigt. Bewegt man sich in Richtung  $\text{LnX}_3$  so bildet sich viel  $\text{AlI}_3$ , geht jedoch in die Gasphase über, so dass ein Schmelztransport nicht möglich ist. Bewegt man sich in Richtung  $\text{NaX}$  ist zwar die Mobilität innerhalb der Schmelze groß, jedoch fehlt durch die heruntergesetzte Bildung von  $\text{AlI}_3$  die Al-Komponente.

So können ein Lösungsmaximum und damit ein Korrosionsmaximum für eine äquimolare Mischung in den Systemen  $\text{NaX-LnX}_3$  erklärt werden. Dotiert man eine äquimolare  $\text{NaI-DyI}_3$ -Mischung mit nur 10 mol-%  $\text{CaI}_2$ , kann gezeigt werden, dass sich nicht nur das Benetzungsverhalten deutlich verändert [Abbildung 4.36]. Trotz eines ähnlichen Al-Gehaltes wie im undotierten System bei 1400 K kann kein korrosiver Angriff und kein Transport beobachtet werden. Der Grund für eine geringere Löslichkeit von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durch die Anwesenheit von  $\text{CaF}_2$  konnte auch für die kryolithischen Schmelzen noch nicht beantwortet werden [6.2, 6.3]. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass die zweiwertigen Kalziumionen für ein starrereres Netzwerk innerhalb der Schmelze sorgen, durch die die Mobilität der Komponenten heruntergesetzt wird. Außerdem erhöht sich die Oberflächenspannung, was ja bereits durch die Benetzbarkeit deutlich wurde, durch die die Schmelze örtlich konstant verblieb und einen kleineren Bereich der Ampullenwand bedeckt. So kann ein etwaiger Angriff lokal eingegrenzt sein.

Durch die verschiedenen Arten der Auslagerung konnten drei Modelle entwickelt werden, die die Korrosion in den untersuchten Ampullen modellhaft beschreiben.

Zunächst soll die vertikale Auslagerung der Ampullen beschrieben werden, die bei den meisten Experimenten zur Ermittlung der Gesamtlöslichkeit angewendet wurde.

Wenn man die Korrosion in diesen vertikal ausgelagerten Ampullen verstehen will, muss man sich die Wärmeverteilung vor Augen halten. Es wurde gezeigt, dass sich hochviskose Schmelzen ( $\text{NaI-DyI}_3$ ) an die zur Wasserkühlung gewandte Brennerwand anschmiegen.

Sie zeichnen demnach den Verlauf der Isothermen in der Ampulle nach. Abbildung 6.1 zeigt den hypothetischen Verlauf der Isothermen.

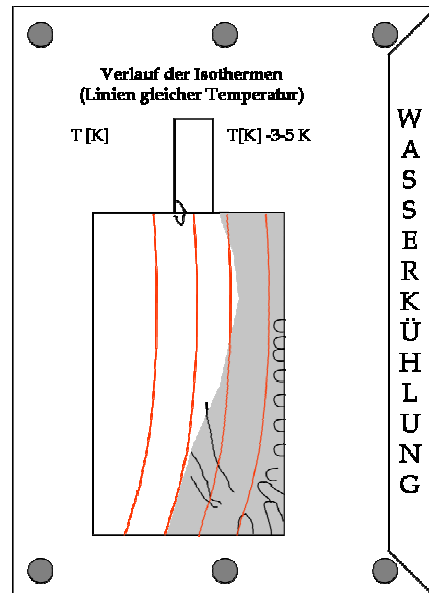


Abbildung 6.1: Verlauf der Isothermen bei vertikaler Auslagerung

Aus Abbildung 6.1 wird deutlich, dass sich die kanalartige Korrosion, die in den Ampullen beobachtet werden konnte, auf den heißeren Bereich, wo sich noch Schmelze befindet, beschränkt. Betrachtet man die Korrosionsphänomene in ihrer Gesamtheit, so kann die Abbildung 6.2 die Korrosion solch einer Mischung verdeutlichen.

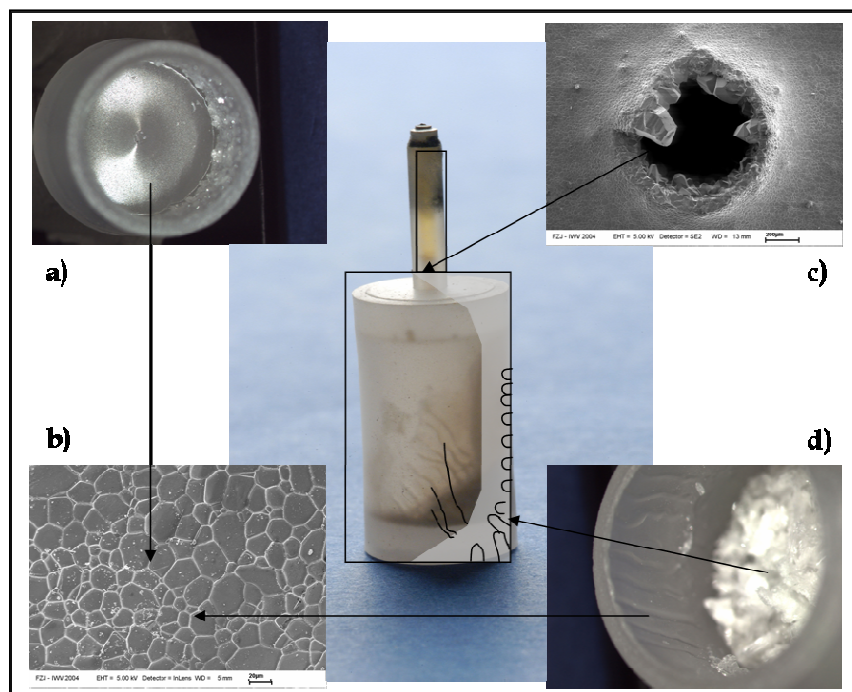


Abbildung 6.2: Schema zur Korrosion in vertikalen Brennern

Abbildung 6.2 zeigt, das Auftreten der Korrosionsphänomene schematisch. Auch wenn hier ein NaI-DyI<sub>3</sub> System gezeigt wird, gilt das Schema auch für NaI-CeI<sub>3</sub> und NaBr-DyBr<sub>3</sub>-Zusammensetzungen. Zunächst kommt es zur Reaktion der LnX<sub>3</sub>-Komponente mit dem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unter Bildung von Ln-Aluminaten. Die Auflösung geschieht im heißeren Bereich der Schmelze, dort wo die kanalartigen Strukturen sichtbar sind. Die mit Aluminium angereicherte Schmelze gelangt durch Konvektion in den kälteren Bereich. Dort kommt es durch Übersättigung zur Abscheidung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Außerdem kommt es in Bereichen des Einfüllstutzens zur Kristallisation von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus der Gasphase. Die Gasphasenkristallisation unter Berücksichtigung von Reaktion 6.04 sollte eigentlich an kälteren Orten der Ampulle stattfinden. Berücksichtigt man jedoch die Anwesenheit vieler Kristallisationskeime in Form der PCA-Brennerwand, ist es möglich, dass durch die nicht aufzubringende Keimbildungsenergie, die Kristallisation hier bevorzugt stattfindet. Zumal an dieser Stelle die Partialdrücke von AlI<sub>3</sub>(g) und AlOI(g) sehr hoch sind.

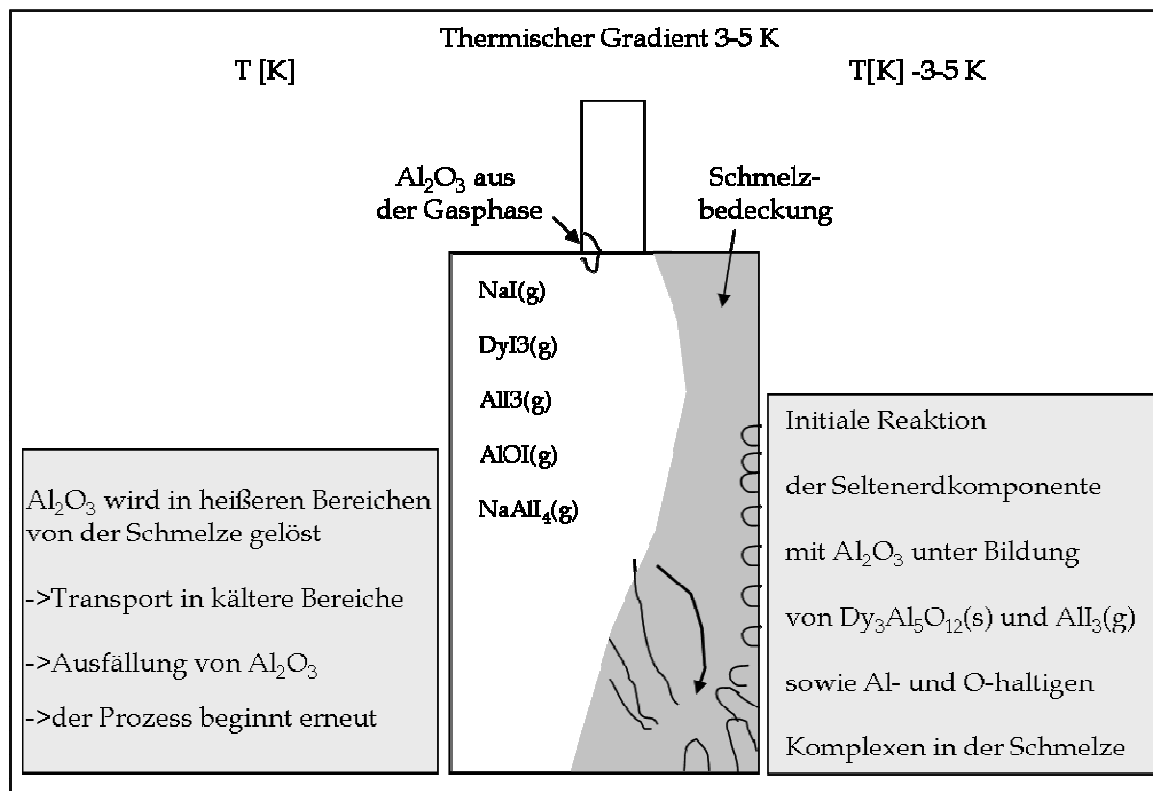


Abbildung 6.3: Schema zur Korrosion in vertikalen Brennern

Betrachtet man nun zusammenfassend die Vorgänge in Ampullen, die in einem deutlichen thermischen Gradienten ausgelagert wurden, so ergeben sich hieraus zwei Beobachtungen.

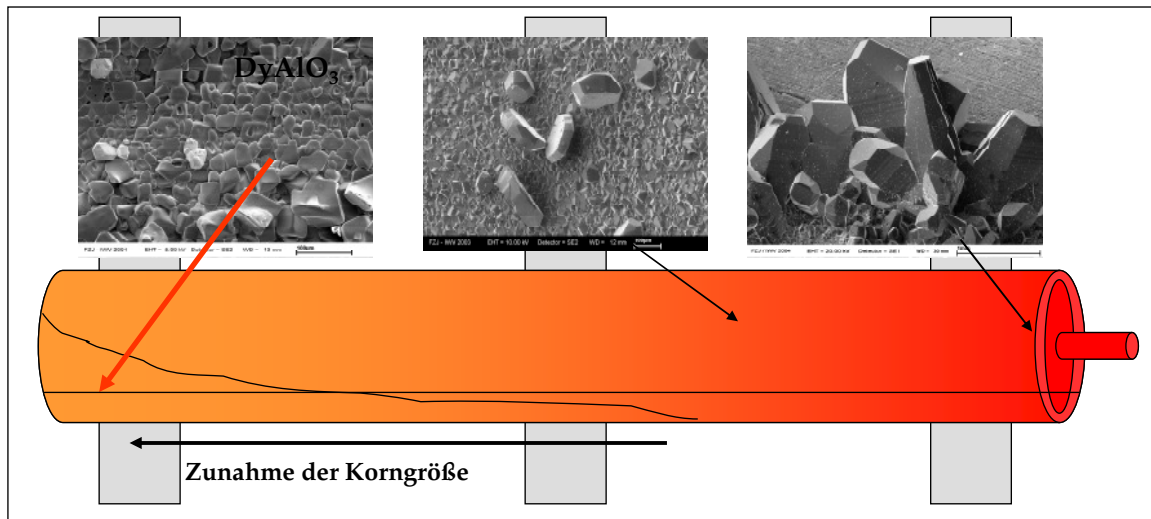


Abbildung 6.4: Schema einer Ampulle im thermischen Gradienten mit großer Schmelzmenge

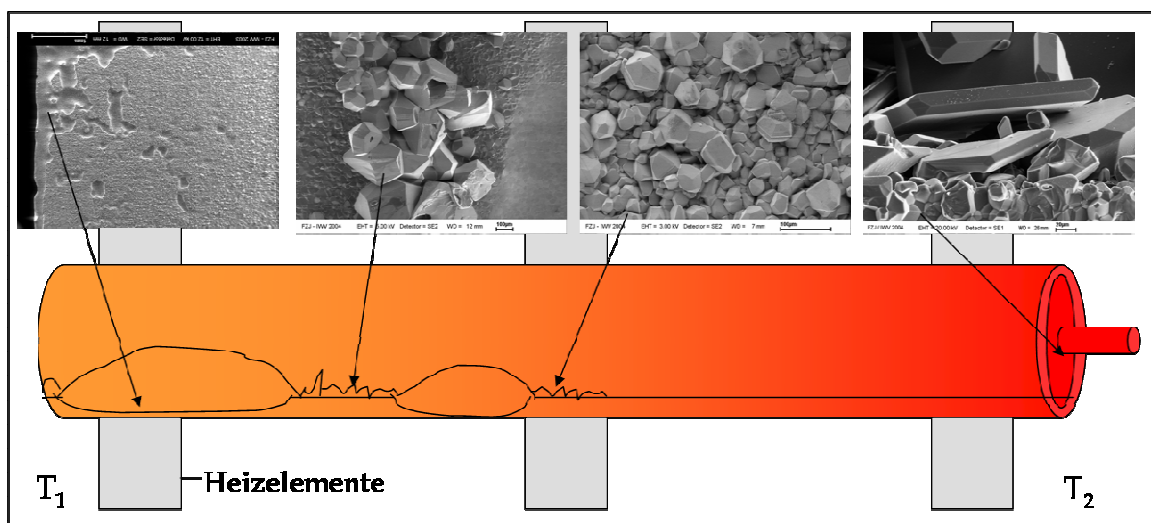


Abbildung 6.5: Schema einer Ampulle im thermischen Gradienten mit geringer Schmelzmenge

Die Abbildungen 6.4 und 6.5 zeigen schematisch zwei Ampullen, die unterschiedliche Korrosionsprozesse zeigen. (Die SEM/EDX - Aufnahmen für die Abbildungen 6.4 und 6.5 wurden auch anderen Proben entnommen, um einen Gesamtüberblick geben zu können) Diese unterscheiden sich im Hinblick auf die Schmelzmenge und somit auf die Bedeckung des PCA. Es konnte beobachtet werden, dass sich ein klassischer Transport von heiß nach kalt mit Korngrößenzunahme auf der kalten Seite, nur ausbildet, wenn

ein größeres Areal mit Schmelze bedeckt war [Abbildung 6.4]. Das bedeutet, dass sich durch eine hohe Einwaage der Salze, eine größere, zur Gasphase korrespondierende Schmelzmenge bildet, in der es auch zu einem höheren Gradienten kommt. Zu einem gewissen Grad kann sich die Schmelze durch Kriechen den Isothermen anpassen. Dennoch ist der thermische Gradient in der Schmelze umso größer, je mehr sie die Ampullenwand bedeckt. Betrachtet man dagegen Abbildung 6.5 zeigt sich, dass die Schmelzmenge geringer ist. Sie bildet auf der PCA-Oberfläche lediglich vereinzelte Tropfen. Diese bilden sich an lokalen, kälteren Punkten in der Ampulle. Innerhalb dieser kleinen Schmelzbereiche kann sich kein Schmelztransport etablieren. Die Schmelze korrodiert an diesen Stellen nur.

Es zeigt sich aber, dass die Ränder der Schmelzbereiche mit größeren  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristallen umgeben sind. Diese Kristallisation an der Drei-Phasen-Grenze Gas/Schmelze/PCA konnte häufig beobachtet werden. Eine mögliche Erklärung hierfür ist eine Anreicherung von  $\text{DyOI}(l)$  an der Schmelzoberfläche. Durch einen hohen Partialdruck von  $\text{AlI}_3(g)$  in der Gasphase kommt es dann an der Schmelzoberfläche nach Reaktion 4.05 zur Kristallisation von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



Es kann also festgestellt werden, dass ein hoher Schmelzanteil in den Ampullen eine eher flächigere Korrosion der PCA-Oberfläche verursacht. Geringe Schmelzanteile zeigen dagegen punktförmige, lokale Korrosionsangriffe.

Die erste Form der Korrosion macht eine quantitative Aussage schwierig, da die Übergänge zwischen Angriff und Abscheidung fließend sind. In vielen Proben konnte beobachtet werden, dass korrodierte PCA-Kristalle direkt neben nicht korrodierten liegen. Diese Beobachtung soll anhand von Abbildung 6.6 deutlich gemacht werden.

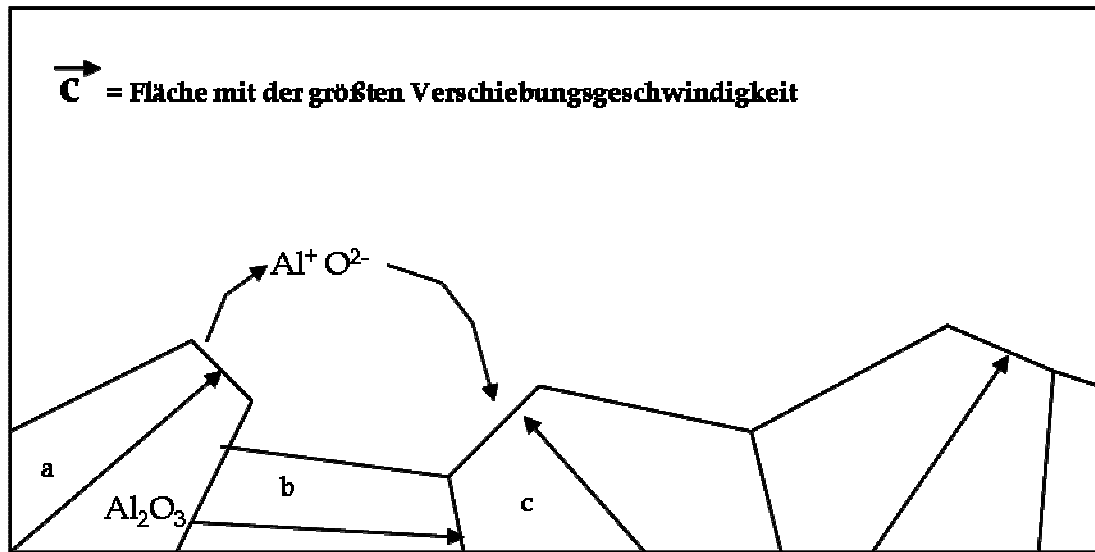


Abbildung 6.6: Auflösung in Hinblick auf die kristallographische Richtung

Die Oberfläche eines PCA-Brenners besteht aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kristallen, die keine Vorzugsrichtung besitzen. Dadurch können zwei Kristalle mit Kristallflächen verschiedener Verschiebungsgeschwindigkeit direkt nebeneinander liegen. Aus den Betrachtungen in Kap. (3.3.6) wird deutlich, dass eine Fläche mit einer hohen Verschiebungsgeschwindigkeit auch stärker korrodiert wird. Zeigt der benachbarte Kristall eine Fläche mit einer niedrigen Verschiebungsgeschwindigkeit wird dieser weniger stark korrodiert. In Ampullen, in denen ein hoher Schmelzanteil zur Verfügung steht, der sich über eine große Fläche ausdehnt, muss genau auf die Verteilung der Korngrößen geachtet werden, da sich sonst ein Transport übersehen lässt.

Durch die Methode der Knudsen-Effusionmassenspektrometrie wurden Aktivitäten im System Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ermittelt, die zur Berechnung der freien Bildungsenthalpien der Korrosionsphasen Dy<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, DyAlO<sub>3</sub> und Dy<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub> herangezogen wurden. Aufgrund der stark streuenden Literaturdaten, die durch kalorimetrische Messungen und Modellrechnungen ermittelt wurden, sollte die Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie als weitere und unabhängige Methode eingesetzt werden. Dabei wurden die Messungen zum Teil an zwei verschiedenen Massenspektrometern durchgeführt und zeugen somit von der Konsistenz der Daten.



Tabelle 6.2 stellt die in dieser Arbeit ermittelten Daten den Literaturdaten gegenüber.

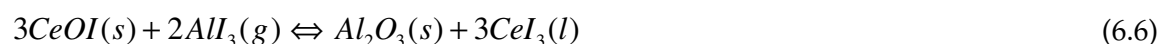
Tabelle 6.2: Vergleich der Literaturdaten mit den in dieser Arbeit ermittelten freien Reaktionsenthalpien aus den Oxiden nach:  
 $0.5 \text{ Dy}_2\text{O}_3(\text{s}) + 0.5 \text{ Al}_2\text{O}_3(\text{s}) = \text{DyAlO}_3(\text{s})$   
 $1.5 \text{ Dy}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2.5 \text{ Al}_2\text{O}_3(\text{s}) = \text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}(\text{s})$   
 $\text{Dy}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2 \text{ Al}_2\text{O}_3(\text{s}) = \text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9(\text{s})$

Referenz	$\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ $\Delta_f G^\circ_T$ (kJ/mol)	$\text{DyAlO}_3$ $\Delta_f G^\circ_T$ (kJ/mol)	$\text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ $\Delta_f G^\circ_T$ (kJ/mol)
Kanke et al. [6.5]	-97,67	-21,39	–
Cordfunke et al. [6.6]	-207,27	-86,59	–
Wu et al. [6.3]	-244,13	-37,78	–
Eig. Daten <sup>a</sup>	-149,89±14,54	-47,23±4,9	-117,39±9,19

<sup>a</sup> Mittelwerte aus allen Messungen

Um sinnvolle Modellrechnungen zur Gasphasenchemie in Metallhalogenid-Entladungslampen durchführen zu können, ist die Kenntnis thermodynamischer Daten der Gasphasenmoleküle ebenso wichtig wie die der festen Phasen. In den isothermen Ampullen konnte in einigen Zusammensetzungen  $\text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  und  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  gefunden werden. Außerdem konnte in einer Ampulle der Gradientenexperimente  $\text{DyAlO}_3$  identifiziert werden. Rechnungen mit Hilfe des „Equilib“-Moduls auf der Basis der Daten aus [5.3] zeigten, dass im untersuchten Temperaturbereich in allen Mischungen nur  $\text{DyAlO}_3$  stabil sein sollte.

Im System  $\text{NaI-CeI}_3$  konnten keine Korrosionsphasen identifiziert werden. Berechnungen zeigen, dass im untersuchten Temperaturbereich  $\text{CeOI}$  (s) stabil ist. Als Oxyiodid wird es aber bei der Analyse mit aufgeschlossen und steht einer Betrachtung nicht mehr zur Verfügung. In den Mischungen der Zusammensetzungen  $\text{NaI-CeI}_3$  konnte oft beobachtet werden, dass sich Hohlkristalle von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bildeten. Abbildung 4.23 zeigt Hohlkristalle an einer Drei-Phasen-Grenze. In Analogie zu Reaktion 4.05 kann auch die Reaktion entsprechend 4.06 postuliert werden:



Bis zu einem gewissen Grad reagiert  $\text{CeOI}(\text{s})$  mit  $\text{AlI}_3(\text{g})$ .  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$  kristallisiert auf den  $\text{CeOI}(\text{s})$ -Phasen. Bei der anschließenden chemischen Analyse wird die eingeschlossene Phase  $\text{CeOI}(\text{s})$  gelöst und es bleibt ein Hohlkristall von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zurück.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass zur Korrosion der PCA-Brennerwand unbedingt eine Schmelze im Gleichgewicht zur Gasphase existieren muss. Ohne Schmelze kommt es zu keinem nennenswerten Transport. Es lassen sich drei Transportprozesse ausmachen:

1. Auflösung und Ausfällung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durch die Schmelze (eigentlicher Schmelztransport) bei großen Schmelzanteilen
2. Auflösung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durch die Schmelze, Ausfällung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  an den Dreiphasen-Grenzen durch die Reaktion mit der Gasphase unter katalytischer Wirkung bereits existierender  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Phasen bei geringen Schmelzanteilen
3. Kristallisation von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aus der Gasphase in heißeren Bereichen der Ampullen entsprechend Reaktion 6.04

Die ersten beiden Prozesse sind die wichtigsten bei der Korrosion von Lampenbrennern in Metallhalogenidlampen.

Um einen Transport gewährleisten zu können, ist eine Mischung mit der Alkalihalogenidkomponente notwendig. Die Korrosion setzt sich zusammen aus den temperaturabhängigen Löslichkeiten in den Salzsystemen und der Mobilität der Komponenten in der Schmelze.

Welche Konsequenzen die gemachten Beobachtungen für reale Lampen haben und wie letztlich die Korrosion in Entladungsgefäßen durch gezielte Maßnahmen heruntergesetzt werden kann, soll nun diskutiert werden.

Zunächst konnte anhand der isothermen Auslagerungsexperimente gezeigt werden, dass Korrosion und damit verbunden Auflösung, Transport und Wiederausfällung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in allen  $\text{NaX-LnX}_3$ -Mischungen selbst bei einem geringen thermischen Gradienten (3-5 K) stattfindet. Betrachtet man die Temperaturverteilung in Lampenbrennern [Abbildung 1.1], zeigt sich ein thermischer Gradient von 80 K. Dieser bewirkt einen Konzentrationsgradienten, der einen Transport von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit sich bringt. Durch Anpassung der Symmetrie des Lampenbrenners an die Isothermen der Entladungszone sollte der thermische Gradient heruntergesetzt werden können. Es wäre demnach von Vorteil ein elliptisches Entladungsgefäß einzusetzen.

Ferner zeigten die Auslagerungsexperimente, dass einige Ampullen bereits nach 200 h so stark korrodiert waren, dass die Füllstoffe entweichen konnten. Keramische Entladungsgefäße in Metallhalogenidlampen überdauern dagegen in der Regel 12000 bis 14000 Stunden. Diese Diskrepanz lässt sich mit der eingewogenen Salzmenge erklären. Für eine verlässliche chemische Analyse einer NaI-DyI<sub>3</sub> (1:1)-Mischung wurden etwa 230 mg Salz eingewogen. Im schmelzflüssigen Zustand waren die Ampullen somit etwa zu einem Drittel gefüllt. In Entladungsgefäßen wird dagegen nur ein kleiner Überschuss kalkuliert, um Verluste durch Verdampfung über die Lebensdauer hin ausgleichen zu können. Dass einige Ampullen bereits nach 200 h versagten, hängt mit dem hohen Schmelzanteil zusammen. Die Schmelze, als einzige verantwortlich für die Auflösung des Wandmaterials, löst proportional zu ihrem Masse mehr Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Daher ist die geringe Dosierung in Metallhalogenid-Entladungslampen korrosionshemmend.

Die gewählten Füllstoffe sollen zunächst die Ansprüche, die an die Farbeigenschaften einer Lampe gestellt werden, erfüllen. Die Praxis als auch die durchgeführten Auslagerungsexperimente hat gezeigt, dass sich geringe Mengen CaI<sub>2</sub> positiv hinsichtlich einer Verringerung des korrosiven Angriffes auswirken. Es sollten daher zukünftig systematische Untersuchungen zu etwaigen Additiven wie CaI<sub>2</sub> unter Berücksichtigung auf ihren Einfluss auf die Gasphasenzusammensetzung durchgeführt werden. Ihr Einfluss auf die Gasphase muss überprüft werden, insofern als dass die Additive die spektralen Eigenschaften der Lampe nicht verschieben sollten oder im günstigsten Fall durch Komplexbildung die Farbwiedergabe positiv beeinflussen.

Die Untersuchungen dieser Arbeit zeigten weiterhin, dass mit der CaI<sub>2</sub>-Dotierung einer äquimolaren NaI-DyI<sub>3</sub>-Mischung, eine Änderung des Benetzungsverhaltens einhergeht. Es wurde deutlich, dass mit der Dotierung eine Erhöhung der Oberflächenspannung verbunden ist. Durch gezielte Erhöhung der Oberflächenspannung kann eine etwaige Korrosion auf einen kleineren Bereich des Entladungsgefäßes beschränkt werden.

## 7. Zusammenfassung

Mit der vorliegenden Arbeit sollte die Korrosion von keramischen Brennern in Metallhalogenid-Entladungslampen beleuchtet werden. Aus der Arbeit von Markus [1.9] ist bekannt, dass eine nennenswerte Korrosion durch die Füllstoffe nur zu beobachten ist, wenn eine mit der Gasphase im Gleichgewicht stehende Schmelze vorliegt. Daher war es das Ziel dieser Arbeit den Einfluss der Schmelze verschiedener Salzsysteme zu untersuchen.

Es wurden erstmalig systematische Untersuchungen zur Korrosivität lampenrelevanter, quasibinärer Systeme im Hinblick auf keramische Entladungsgefäße durchgeführt. Dazu wurden Ampullen aus PCA mit Mischungen der Systeme,

- NaI-DyI<sub>3</sub> (1400 K)
- NaI-CeI<sub>3</sub> (1400 K)
- NaBr-DyBr<sub>3</sub> (1300 K)
- NaI-CaI<sub>2</sub> (1400 K)
- NaI-DyI<sub>3</sub>-CaI<sub>2</sub> (1400 K)

über einen Zeitraum von 200 Stunden isotherm ausgelagert und chemisch analysiert. Für die oben genannten Salzsysteme konnten Aluminium-Gesamtlöslichkeiten ermittelt werden. Es zeigen sich in den quasibinären NaX-LnX<sub>3</sub> Trends zu höheren Gesamtlöslichkeiten mit steigendem Anteil der Seltenerd-Komponente in den Mischungen.

Begleitend wurden elektronenmikroskopisch die Korrosionserscheinungen studiert.

Diese zeigten, dass Mischungen der Systeme NaX-LnX<sub>3</sub> nahe den äquimolaren Zusammensetzungen am korrosivsten gegenüber dem PCA-Wandmaterial sind.

Des Weiteren wurden Auslagerungsexperimente durchgeführt, um den Einfluss eines thermischen Gradienten zu studieren. Es konnte festgestellt werden, dass ein minimaler thermischer Gradient einen Transport über die Schmelze bewirken kann. Die Experimente mit einem thermischen Gradienten zeigten außerdem, dass äquimolare Mischungen die größte Differenz der Gesamtlöslichkeiten von Aluminium bei verschiedenen Temperaturen haben. Dieser Konzentrationsgradient ist ein Grund für Korrosionsmaximum äquimolarer Mischungen. Aus den Beobachtungen konnten zwei Modelle entwickelt werden, die die Korrosion in den Ampullen erklären. Neben dem

Korrosionsgradienten spielt auch die Struktur eine wichtige Rolle hinsichtlich der Mobilität der Al-Komponenten in der Schmelze. Es konnte gezeigt werden, dass der Korrosionsangriff nicht nur eine Funktion der temperaturabhängigen Gesamtlöslichkeiten in den variierenden Mischungen ist, sondern auch die Mobilität der Schmelzbausteine und die Benetzung der PCA-Oberfläche eine Rolle spielen.

In den ausgelagerten Ampullen konnten die Korrosionsphasen  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{DyAlO}_3$  und  $\text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  beobachtet werden. Mit Hilfe der Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie wurden die Aktivitäten im System  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  sowie die freien Bildungsenthalpien der Korrosionsphasen aus den Oxiden bestimmt.

## 8. Literaturverzeichnis

- [1.1] E. Kauer, Die Glühlampe-ein Wegbereiter des technischen Zeitalters, Philips-  
Unsere Forschung in Deutschland, Bd. IV (1989) 14-16
- [1.2] B. H. Crawford, The colour rendering properties of illuminants: the application  
of psychophysical measurements to their evaluation, Brit. J. Appl. Phys., 14,  
(1963) 319-328
- [1.3] D. Hoffmann, R. Weitzl, Siemens Zeitschrift Spezial, FuE, Herbst (1995)
- [1.4] Correspondence Course Lighting Application, Lighting Design and Engineering  
Centre, Philips (1996)
- [1.5] D. E. Work, Chemistry of metal halide lamps: a review, Ltg. Res. and Technol.,  
13, (1981) 143-152
- [1.6] W. van Erk, Transport processes in metal halide gas discharge lamps,  
Proceedings of the 10<sup>th</sup> International IUPAC Conference on High Temperature  
Materials Chemistry, Jülich, Deutschland, 1, (2000) 140-145
- [1.7] K. Hilpert, T. Karwarth, T. Markus, U. Niemann, L. Singheiser, Errosion in metal  
halide lamps, Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Conference on Molten Salts  
Chemistry and Technology, Shanghai, China, (2001) 140-145
- [1.8] T. Karwarth, K. Hilpert, L. Singheiser, Berichte des Forschungszentrums Jülich,  
3725, ISSN 0944-2952 (1999)
- [1.9] T. Markus, Thermochemische Untersuchungen zur Hochtemperaturkorrosion  
von polykristallinem Aluminiumoxid (PCA) durch Metallhalogenide,  
Dissertationsschrift, RWTH Aachen, (2001) 1-169

- [2.1] T. Ozaki, G. Adachi, Thermodynamic studies on dissolution of metal iodides at high temperatures in metal halide lamps, *J. Appl. Phys.*, 86 (9), 4723-4733
- [2.2] FACT 5.2 – A thermodynamic database and software system for the personal computer, Hrsg.: C. W. Bale, A. D. Pelton, W. T. Thompson, Ecole Polytechnique de Montreal/Royal Military College, Canada (2003)
- [3.1] U. Baudis, M. Kreutz, *Technologie der Salzschnmelzen*, Verlag moderne industrie, Dürferriet, Landsberg, (2001)
- [3.2] V. L. Cherginets, On studies of oxide solubilities in melts based on alkaline halides, *Electrochem. Acta*, 42, (1997) 3619-3627
- [3.3] H. Lux, "Säuren" und "Basen" im Schmelzfluss: Die Bestimmung der Sauerstoffionen-Konzentration, *Ztschr. Elektrochem.*, 45 (4), (1939), 303-309
- [3.4] N. M. Barbin, V.N. Nekrasov, The physicochemical and electrochemical behaviour of lithium oxide in the equimolar NaCl-KCl melt, *Electrochim. Acta* 44, (1999) 4479-4488
- [3.5] V. L. Cherginets, T. G. Deineka, O. V. Demirskaya, T. P. Rebrova, Potentiometric investigation of oxide solubilities in molten KCl-NaCl eutectic. Effect of surface area of solid particles on the solubility,
- [3.6] V. L. Cherginets, E. G. Khailova, On the solubilities of bivalent metal oxides in molten alkaline chlorides, *Electrochem. Acta*, 39, (1994) 823-829
- [3.7] T. P. Boyarchuk, E. G. Khailova, V. L. Cherginets, Potentiometric titration in molten chlorides. Solubilities of metal oxides in the molten eutectic mixture CsCl-KCl-NaCl at 600°C, *Electrochim. Acta*, 38, (1993) 1481-1485

- 
- [3.8] V. L. Cherginets, Studies of cation-oxide ion interactions in halide melts. The potentiometric control of saturation at different oxide ion concentrations, *J. of Electroanalyt. Chem.*, 493 (2000) 144-147
- [3.9] V.L. Cherginets, T.P. Rebrova, Studies of the relative acidities of some chloride melts, *Electrochim. Acta*, 46, (2000) 25-30
- [3.10] D. Naumann, G. Reinhard, Die Löslichkeit von Erdalkalioxiden in Alkalichloridschmelzen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 343, (1966) 165
- [3.11] E. Skybakmoen, A. Solheim, Å. Sterten, Alumina solubility in molten salt systems of interest for Aluminum Electrolysis and related Phase diagram data, *Metall. And Mat. Transact. B*, 28B, (1997) 81-86
- [3.12] Å. Sterten, Structural entities in NaF-AlF<sub>3</sub> melts containing alumina, *Electrochem. Acta*, 25, (1980) 1673-1677
- [3.13] F. Taulelle, C. Piolet, B. Trémillon, A reinvestigation of the basic behavior of the oxide ion in molten sodium tetrachloroaluminate at 175 °C, *J. Electroanal. Chem.*, 134, (1982) 131-140
- [3.14] Hutchinson, A. J. Rowley, M. K. Walters, M. Wilson, Structure of molten MCl<sub>3</sub> systems from a polarizable ion simulation model, *J. Chem. Phys.* 111 (5), (1999) 2028-2037
- [3.15] E. A. Pavlatou, E. A. Madden, M. Wilson, The interpretation of vibrational spectra of ionic melts, *J. Chem. Phys.*, 107 (24), (1997) 10446-10457
- [3.16] G.N. Papatheodorou, Raman spectrum of the LaCl<sub>6</sub><sup>3-</sup> octahedron in molten and solid Cs<sub>2</sub>NaLaCl<sub>6</sub>, Cs<sub>3</sub>LaCl<sub>6</sub> and K<sub>3</sub>LaCl<sub>6</sub>, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 11, (1975) 483-490



- [3.17] H. J. Bautsch, J. Bohm, I. Kleber, Einführung in die Kristallographie, 17. Aufl., Verlag Technik Berlin
- [3.18] H. Schäfer, Chemische Transportreaktionen, Monographien zu "Angewandte Chemie" und "Chemie Ingenieur Technik", 76, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstrasse (1962)
- [3.19] R. Gruehn, R. Glaum, Neues zum chemischen Transport als Methode zur Präparation und thermochemischen Untersuchung von Festkörpern, Angew. Chem., 112, (2000) 706-731
- [3.20] M. Gryzinski, Classical theory of atomic collisions. I. Theory of inelastic collisions, Phys. Review, 138, (1965) 336-358
- [3.21] W. Lotz, Electron-impact ionisation cross-sections for atoms up to  $Z=108^*$ , Z. Physik, 232, (1970) 101-107
- [3.22] J. B. Mann, Recent development in mass spectroscopy, in: Proc. Internat. Conf. Mass. Spec., Hrsg.: K. Ogata, T. Hayakawa, Univ. of Tokyo Press, Tokyo, (1979) 814-819
- [3.23] J. W. Otvos, D. P. Stevenson, Cross-section of molecules for ionisation by electrons, J. Am. Chem. Soc., 78, (1956) 546-551
- [3.24] J. B. Mann, Ionization Cross Section of the Elements Calculated from Mean-Square Radii of Atomic Orbitals, J. Chem. Phys., 46, (1967) 1646-1651
- [3.25] J. Drowart, P. Goldfinger, Die Massenspektrometrie anorganischer Systeme bei hohen Temperaturen, Angew. Chem., 13, (1967) 589-628
- [3.26] A. J. H. Boerboom, in: "Mass Spectrometry", Hrsg.: R. I. Reed, Academic Press, New York (1965)

- 
- [3.27] A. J. Matrazsek, Bestimmung chemischer Aktivitäten in Werkstoffen von Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFC) durch massenspektrometrische Verdampfungsuntersuchungen, Dissertationschrift (2002)
- [3.28] K. Hilpert, K. A. Gingerich, Mass spectrometric study on the evaporation of phases of the system NaI-SnI<sub>2</sub>, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 47, (1983) 247-250
- [3.29] C. Moore, Ionization potentials and ionization limits derived from the analyses of optical spectra, Nat. Bur. Stand., US, NSRDS-NBS, 34, (1970)
- [3.30] C. Brunee, H. Voshage, in "Massenspektrometrie", Karl Thieme Verlag, München (1964)
- [3.31] J. L. Margrave, The characterization of high temperature vapours, Wiley, New York (1967)
- [3.32] K. Hilpert, Chemistry of inorganic vapours, in: Structure and bonding, noble gas and high temperature chemistry, 73, (1990) 99-148
- [3.33] JANAF Thermochemical Tables 2, NSRDS-NBS 37, USA (1971)
- [3.34] I. Barin, Thermochemical data of pure substances, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1983)
- [3.35] O. Knacke, O. Kubaschewski, Thermochemical properties of inorganic substances, Springer Verlag, Berlin (1993)
- [3.36] L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse (1873)

- 
- [3.37] L. V. Gurvich, G. V. Karatsevtchev, V. N. Kondratiev, Y. A. Lebedev, V. A. Medvedev, V. K. Potapov, Y. S. Khodeev, *Energii Razryva Khimicheskikh Svazei*, Izdatlstvo Nauka, Moscow (1974)
- [3.38] G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure II. Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules*, D.van Nostrand, New York (1945)
- [3.39] D. R. Stull, H. Prohet, The calculation of thermodynamic properties of materials over wide temperature range, in: *The characterization of high temperature vapours*, John Wiley and Sons, New York (1967) 359-424
- [3.40] W. J. Moore, *Grundlagen der Physikalischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin/New York (1990)
- [3.41] E. H. Copland, N. S. Jacobson, *Thermodynamic Activity Measurements with Knudsen Cell Mass Spectrometry*, The Electrochem. Soc. Interface, (2001) 28-31
- [4.1] M. Ohnesorge, *Untersuchungen zur Hochtemperaturchemie quecksilberfreier Metallhalogenid-Entladungslampen mit keramischem Brenner*, Dissertationsschrift, RWTH Aachen
- [4.2] A. Solheim, , S. Rolseth, E. Skybakmoen, L. Støen, Å. Sterten, T. Støre, Liquidus Temperature and alumina solubility in the system  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-LiF-CaF}_2\text{-MgF}_2$ , *Light Metals*, (1995) 451
- [4.3] A. Solheim, , S. Rolseth, E. Skybakmoen, L. Støen, Å. Sterten, T. Støre, Liquidus Temperatures for primary crystallization of cryolite in molten salt systems of interest for the aluminium electrolysis, *Met. Trans. B* (27B), (1996) 739
- [5.1] S. J. Schneider, R. S. Roth, J. L. Waring, Solid-state reactions involving oxides of trivalent cations, *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect.A*, 65 (4), (1961) 345-374

- 
- [5.2] M. Mizuno, T. Yamada, T. Noguchi, Phase diagram of the System  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$  at high temperatures, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 86 (8), (1978) 360-364
- [5.3] P. Wu, A. D. Pelton, Coupled thermodynamic-phase diagram assessment of the rare earth oxide-aluminium oxide binary systems, *J. Alloys and Compounds*, 179, (1992) 259-287
- [5.4] M. Gervais, A. Douy, Solid state transformation and melting of the compounds  $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  (Ln=Gd, Dy, Y), *Mat. Sci. and Eng.*, B38 (1996) 118-121
- [5.5] Y. Kanke, A. Navrotsky, A Calorimetric study of the Lanthanide Aluminium Oxides and the Lanthanide Gallium Oxides: Stability of the Pervoskites and the Garnets, *J. Solid State Chem.*, 141, (1998) 424-436
- [5.6] E.H.P. Cordfunke, A.S. Booi, R.R. van der Laan, Thermochemische Eigenschappen van de Dysprosium Aluminaten  $\text{DyAlO}_3$ ,  $\text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  en  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , ECN-C-96-010 (1996)
- [5.7] H. Schmalzried, A. Navrotsky, Festkörperthermodynamik, Chemie des festen Zustandes, Verlag Chemie, Weinheim, FRG (1975) 128
- [6.1] J. L. G. Suijker, Transport of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  by metal halides, Report Lamps II 1008/94C, interner Bericht, Philips, Eindhoven
- [6.2] A. Solheim, S. Rolseth, E. Skybakmoen, L. Støen, Å. Sterten, T. Støre, Liquidus Temperature and alumina solubility in the system  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-LiF-CaF}_2\text{-MgF}_2$ , *Light Metals*, (1995) 451
- [6.3] A. Solheim, S. Rolseth, E. Skybakmoen, L. Støen, Å. Sterten, T. Støre, Liquidus Temperatures for primary crystallization of cryolite in molten salt systems of interest for the aluminium electrolysis, *Met. Trans. B* (27B), (1996) 739

- [II.1] O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann, Thermochemical Properties of Inorganic Substances, 2nd Ed., Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, (1991) Supplement
- [II.2] L. V. Gurvich, I. V. Veyts, C.B. Alcock, V. S. Iorish, Thermodynamic Properties of Individual Substances, Vol. 3, CRC Press, Boca Raton (1994)

## Anhang

### I Gesamtlöslichkeiten von Aluminium in den Salzsystemen

Tabelle I.1 Vergleich undichter (Nr.1-18) und dichter (Nr.19-28) Ampullen im System NaBr-DyBr<sub>3</sub> (1400 K, 200 h)

Nr.:	Einwaage [mg]		Zusammensetzung [mol-%]		Al-Gehalt [mol-%]	Wiederfindungsrate [%]	
	NaBr	DyBr <sub>3</sub>	NaBr	DyBr <sub>3</sub>		NaBr	DyBr <sub>3</sub>
1	5,7	207,4	10	90	1,371	4,7	31,0
2	5,8	203,6	10	90	1,694	2,9	28,6
3	13	199,5	20	80	3,465	0,3	13,0
4	15,1	234,1	20	80	1,184	4,7	25,4
5	25,6	230,4	30	70	1,893	5,8	31,7
6	23,1	210,4	30	70	0,673	35,8	49,4
7	38	218	41	59	1,460	3,9	27,8
8	38,8	227,6	40	60	1,100	8,1	36,4
9	55,9	216,7	50	50	0,068	53,6	78,2
10	56,9	221,8	50	50	0,638	14,2	32,9
11	83,8	216,7	60	40	0,366	16,6	53,7
12	69,8	181,3	60	40	0,193	105,8	104,4
13	82,2	137,3	70	30	0,492	16,9	41,8
14	61,8	102,9	70	30	0,020	112,3	107,0
15	123,4	120,5	80	20	0,012	105,2	101,7
16	138,5	135,1	80	20	0,010	106,6	103,5
17	245,3	107,2	90	10	0,014	90,3	99,3
18	239,9	104,2	90	10	0,007	98,9	103,3
19	–	103,6	0	100	0,000	–	102,7
20	–	231,2	0	100	0,051	–	101,2
21	12,9	193,1	21	79	0,006	97,1	98,7
22	29,3	176,1	39	61	0,170	16,8	28,8
23	29,2	173,7	40	60	0,016	99,6	98,3
24	60,2	156,2	60	40	0,096	92,9	99,0
25	56,5	148,5	60	40	0,008	103,0	103,3
26	180	190	79	21	0,008	98,2	99,0
27	280,6	–	100	0	0,005	102,1	–
28	332,5	–	100	0	0,004	103,0	–

Tabelle I.2 Gesamtlöslichkeiten NaI-DyI<sub>3</sub> (1400 K, 200 h)

Nr.1	Zusammensetzung		Einwaage		Analyse	
	NaI [mol-%]	DyI <sub>3</sub> [mol-%]	NaI [mg]	DyI <sub>3</sub> [mg]	Al [mg]	Al [mol-%]
1	0	100	0	120,8	0,068	1,077
2	0	100	0	300,0	0,005	0,078
3	10	90	3,9	126,6	0,020	0,244
4	29	71	14,6	128,2	0,022	0,239
5	51	49	54,1	191,5	0,008	0,041
6	50	50	25,0	90,7	0	0
6	50	50	25,1	90,5	0,003	0,036
7	50	50	25,0	91,1	0,001	0,011
8	50	50	24,9	90,5	0,002	0,023
9	50	50	52,5	185,8	0,013	0,065
10	50	50	50,1	184,0	0,01	0,053
11	50	50	50,5	182,6	0,008	0,052
12	50	50	50,2	182,6	0,003	0,016
13	50	50	50,7	186,7	0,003	0,018
14	50	50	58,6	208,9	0,005	0,024
15	50	50	57,1	207,4	0,016	0,073
16	85	15	127,2	80,2	0,001	0,004
17	85	15	129,9	81,4	0,008	0,043
18	90	10	138,6	54,8	0,000	0,000
19	100	0	99,9	0	0	0
20	100	0	99,9	0	0	0
21	100	0	99,9	0	0,001	0,006
22	100	0	99,8	0	0,002	0,011
23	100	0	200,1	0	0,001	0,003
24	100	0	199,3	0	0,004	0,011
25	100	0	199,7	0	0	0
26	100	0	200,0	0	0	0

Tabelle I.3 Gesamtlöslichkeiten NaI-CeI<sub>3</sub> (1400 K, 200 h)

Nr.1	Zusammensetzung		Einwaage		Analyse	
	NaI [mol-%]	CeI <sub>3</sub> [mol-%]	NaI [mg]	CeI <sub>3</sub> [mg]	Al [mg]	Al [mol-%]
1	0	100	0,0	176,8	0,001	0,011
2	0	100	0,0	179,2	0,002	0,022
3	0	100	0,0	215,7	0,018	0,160
4	0	100	0,0	216,3	0,017	0,151
5	10	90	8,1	253,1	0,006	0,042
6	10	90	7,5	234,7	0,004	0,030
7	20	80	17,5	238,8	0,004	0,026
8	25	75	27,2	289,1	0,004	0,021
9	30	70	25,2	206,0	0,003	0,020
10	30	70	24,3	201,2	0,005	0,034
11	41	59	31,7	160,6	0,005	0,034
12	40	60	32,1	168,7	0,003	0,022
13	50	50	42,3	144,3	0,003	0,019
14	60	40	43,0	99,2	0,003	0,023
15	60	40	42,1	98,4	0,002	0,016
16	70	30	83,2	123,5	0,006	0,028
17	70	30	81,4	120,4	0,004	0,018
18	85	15	169,1	103,9	0,004	0,011
19	90	10	177,0	68,3	0,003	0,008
20	95	5	143,3	24,1	0,057	0,014

Tabelle I.4 Gesamtlöslichkeiten NaBr-DyBr<sub>3</sub> (1300 K, 200 h)

Nr.1	Zusammensetzung		Einwaage		Analyse	
	NaBr [mol-%]	DyBr <sub>3</sub> [mol-%]	NaBr [mg]	DyBr <sub>3</sub> [mg]	Al [mg]	Al [mol-%]
1	0	103,6	0	100	0	0
2	0	231,2	0	100	0,008	0,051
3	12,9	193,1	21	79	0,001	0,006
4	29,2	173,7	40	60	0,003	0,016
5	29,3	176,1	39	61	0,008	0,170
6	60,2	156,2	60	40	0,024	0,096
7	56,5	148,5	60	40	0,002	0,008
8	180	190	79	21	0,005	0,008
9	280,6	0	100	0	0,004	0,005
10	332,5	0	100	0	0,004	0,004



Tabelle I.5 Gesamtlöslichkeiten NaI-CaI<sub>2</sub> (1400 K, 200 h)

Nr.1	Zusammensetzung		Einwaage		Analyse	
	NaI [mol-%]	CaI <sub>2</sub> [mol-%]	NaI [mg]	CaI <sub>2</sub> [mg]	Al [mg]	Al [mol-%]
1	300	65,4	90	10	0,04	0,07
2	210	103	80	20	0,07	0,13
3	210,3	102,9	80	20	0,08	0,15
4	185	155,5	70	30	0,09	0,20
5	120,5	157,5	60	40	0,07	0,19
6	80,1	156,7	50	50	0,10	0,38
7	80	157	50	50	0,08	0,28
8	53,4	157	40	60	0,05	0,22
9	34,5	157	30	70	0,04	0,18
10	25,5	200	20	80	0,04	0,18
11	11,4	200	10	90	0,03	0,14

Tabelle I.6 Gesamtlöslichkeiten NaI-DyI<sub>3</sub> (1:1)-CaI<sub>2</sub> (1400 K, 200 h). Das molare Verhältnis NaI-DyI<sub>3</sub> betrug für jede Probe 1:1.

Nr.1	Einwaage			Ca-Gehalt	Analyse	
	CaI <sub>2</sub> [mg]	NaI [mg]	DyI <sub>3</sub> [mg]		Al [mg]	Al [mol-%]
1	85,5	50,7	185,7	30	0,012	0,059
2	88	52,1	187,7	15	0,023	0,096
3	53	53,6	195,7	20	0,016	0,059
4	136,7	51,4	185,6	40	0,009	0,064
5	27,3	59,6	216	10	0,025	0,098

Tabelle I.7 Gesamtlöslichkeiten NaI-DyI<sub>3</sub> (1448-1598 K, 500 h) im thermischen Gradienten. Gesamtdrücke und die flüssigen Komponenten wurden mit Hilfe des FACTSage™ Moduls „Equilib“ [2.2] berechnet.

Probe	Einwaage/ Zusammensetzung	kalte Seite (1448 K)		heiße Seite ( 1598 K)		kalte Seite	heiße Seite	Al-Gehalt [mol-%]	
		NaI (liquid)	DyI <sub>3</sub> (liquid)	NaI (liquid)	DyI <sub>3</sub> (liquid)	P [bar]	P [bar]	1448 K	1598 K
G1	DyI <sub>3</sub> 404,2 mg	–	344,3 mg	–	185,6 mg	0,66	2,65	0,091	0,12
G2	DyI <sub>3</sub> 649,1 mg NaI 179,6 mg (1:1)	125,17 mg	416,84 mg	49,693 mg	27,127 mg	3,8	11	0,027	0,118
G3	DyI <sub>3</sub> 655,6 mg NaI 539,3 mg (1:3)	484,87 mg	423,33 mg	409,39 mg	33,627 mg	3,8	11	0,01	0,033

## II Aktivitätsmessungen im System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$

Tabelle II.1: Gemessene Intensitäten der Reinstoffmessungen an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zur Berechnung der Aktivität für die Probe  $\text{Al}_2\text{O}_3$  56 mol-% und die daraus resultierenden

Partialdrücke. Mittlere Partialdrücke ergeben sich aus  $\log p_i = A \frac{1}{T} + B$ .

	A	B	Elektronenenergie		verwendete Ionisierungsquerschnitte $\sigma$ :			
Al	-30853	13,149	27,7	eV	Al	6,160	$\text{Al}_2\text{O}$	9,848
AlO	-36949	14,584			AlO	5,228	O	0,8114
$\text{Al}_2\text{O}$	-38855	20,368						

Messung 1		[counts/10s]			[Pa]		
T [K]	Al <sup>+</sup>	AlO <sup>+</sup>	$\text{Al}_2\text{O}^+$	Al	AlO	$\text{Al}_2\text{O}$	O
2261	2227268	99915	159084	3,49E-01	1,60E-02	1,75E-02	3,63E-2
2211	938400	42055	62362	1,44E-01	6,13E-03	7,21E-03	1,84E-2
2157	456917	16427	21922	6,82E-02	2,10E-03	2,75E-03	6,90E-3
2106	212537	6564	8442	3,10E-02	7,90E-04	1,07E-03	2,77E-3
2045	82843	2166	2727	1,17E-02	2,48E-04	3,44E-04	9,11E-4
2080	145784	4079	5323	2,10E-02	4,92E-04	6,58E-04	1,69E-3
2135	331747	11318	15672	4,90E-02	1,49E-03	1,87E-03	4,76E-3
2193	837682	31377	46890	1,27E-01	4,57E-03	5,33E-03	1,19E-2
Messung 2		[counts/10s]			[Pa]		
T [K]	Al <sup>+</sup>	AlO <sup>+</sup>	$\text{Al}_2\text{O}^+$	Al	AlO	$\text{Al}_2\text{O}$	O
2262	2200302	96269	160198	3,63E-01	1,67E-02	1,85E-02	3,72E-2
2212	891363	39575	60273	1,44E-01	6,15E-03	7,44E-03	1,93E-2
2159	424000	15866	21889	6,67E-02	2,18E-03	2,91E-03	7,64E-3
2108	205427	6444	8552	3,16E-02	8,32E-04	1,15E-03	3,02E-3
2056	95351	2468	3212	1,43E-02	3,05E-04	4,31E-04	1,12E-3
2001	38366	745	985	5,59E-03	9,09E-05	1,27E-04	3,36E-4
1973	24295	416	531	3,49E-03	4,83E-05	6,98E-05	1,86E-4
2089	156604	4578	6060	2,39E-02	5,84E-04	8,13E-04	3,65E-4

Tabelle II.2: Gemessene Intensitäten der Reinstoffmessungen an  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  zur Berechnung der Aktivität für die Probe  $\text{Al}_2\text{O}_3$  56-mol-% und die daraus resultierenden

Partialdrücke. Mittlere Partialdrücke ergeben sich aus  $\log pi = A \frac{1}{T} + B$ .

	A	B	Elektronenenergie		verwendete Ionisierungsquerschnitte $\sigma$ :	
<b>Dy</b>	-28421	21,135	27,7	eV	<b>Dy</b>	13,787
<b>DyO</b>	-30290	22,546			<b>DyO</b>	10,949
					<b>O</b>	0,811

Messung 1	[counts/10s]		[Pa]	
T [K]	Dy <sup>+</sup>	DyO <sup>+</sup>	Dy	DyO
2520	3501820	9812027	4,10E-01	1,44E+00
2469	2283300	5675658	2,62E-01	8,18E-01
2418	1144276	2929285	1,29E-01	4,13E-01
2365	597258	1514520	6,56E-02	2,09E-01
2313	333348	778618	3,58E-02	1,05E-01
2262	214384	431953	2,25E-02	5,70E-02

Messung 2	[counts/10s]		[Pa]	
T [K]	Dy <sup>+</sup>	DyO <sup>+</sup>	Dy	DyO
2524	3561763	9888106	1,12E+00	2,36E+00
2494	2764533	7219772	8,61E-01	1,70E+00
2443	1548260	3930894	4,72E-01	9,09E-01
2389	778585	1970207	2,32E-01	4,46E-01
2338	419065	1015923	1,22E-01	2,25E-01
2293	251718	571825	7,20E-02	1,24E-01
2255	157182	352512	4,42E-02	7,52E-02

Tabelle II.3: Gemessene Intensitäten zweier Messungen im Zwei-Phasen-Raum  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ - $\text{DyAlO}_3$  der Probe  $\text{Al}_2\text{O}_3$  56 mol-%. Die Ionisierungsquerschnitte  $\sigma$  zur Berechnung der Partialdrücke können Tabelle II.1 und II.2 entnommen werden.

Messung 1	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 56 mol-%		[counts/10s]		
T [K]	Al <sup>+</sup>	AlO <sup>+</sup>	Al <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	Dy <sup>+</sup>	DyO <sup>+</sup>
2131	262735	6391	7041	2743	14776
2090	152287	3295	3710	1564	8372
2052	81916	1513	1471	1041	5119
2016	43429	655	624	625	2799
1972	19608	228	202	–	1171
1998	31866	389	413	457	2004
2029	54981	843	896	676	3332
2074	113056	2307	2456	1194	6541
2106	248485	5134	7100	1494	8387

Messung 1	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 56 mol-%		[Pa]		
T [K]	Al	AlO	Al <sub>2</sub> O	Dy	DyO
2131	3,87E-02	1,06E-03	9,26E-04	1,81E-04	1,26E-03
2090	2,20E-02	5,34E-04	4,90E-04	1,01E-04	6,99E-04
2052	1,16E-02	2,41E-04	2,29E-04	6,60E-05	4,20E-04
2016	6,06E-03	1,02E-04	1,12E-04	3,90E-05	2,25E-04
1972	2,68E-03	3,48E-05	1,77E-05	0,00E+00	9,22E-05
1998	4,41E-03	6,02E-05	7,73E-05	2,83E-05	1,60E-04
2029	7,72E-03	1,33E-04	1,42E-04	4,24E-05	2,70E-04
2074	1,62E-02	3,71E-04	3,36E-04	7,65E-05	5,42E-04
2106	3,62E-02	8,38E-04	8,04E-04	9,73E-05	7,06E-04

Messung 2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 56 mol-%		[counts/10s]		
T [K]	Al <sup>+</sup>	AlO <sup>+</sup>	Al <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	Dy <sup>+</sup>	DyO <sup>+</sup>
2120	228553	5270	6067	2346	12736
2079	123724	2461	2619	900	6908
2035	61494	1032	1080	756	3730
1995	30047	414	362	473	1859
2025	52038	839	619	692	3059
2058	89776	1652	1823	1019	5259
2100	172392	3624	4070	1757	9185

Messung 2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 56 mol-%		[Pa]		
T [K]	Al	AlO	Al <sub>2</sub> O	Dy	DyO
2120	3,35E-02	8,67E-04	5,72E-04	1,54E-04	1,08E-03
2079	1,78E-02	3,97E-04	2,42E-04	5,78E-05	5,74E-04
2035	8,66E-03	1,63E-04	9,76E-05	4,76E-05	3,03E-04
1995	4,15E-03	6,41E-05	3,21E-05	2,92E-05	1,48E-04
2025	7,30E-03	1,32E-04	5,57E-05	4,34E-05	2,48E-04
2058	1,28E-02	2,64E-04	1,67E-04	6,49E-05	4,33E-04
2100	2,51E-02	5,90E-04	3,80E-04	1,14E-04	7,71E-04

Tabelle II.4: Gemessene Intensitäten der Reinstoffmessungen an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zur Berechnung der Aktivität für die Probe  $\text{Al}_2\text{O}_3$  56 mol-% bei 69,9 eV und die daraus resultierenden Partialdrücke.

	A	B	Elektronenenergie		verwendete Ionisierungsquerschnitte $\sigma$ :			
Al	-28651	17,543	69,9	eV	Al	5,406	$\text{Al}_2\text{O}$	9,060
AlO	-35104	19,232			AlO	5,006		
$\text{Al}_2\text{O}$	-4406	2,579						

Messung 1		[mV]			[Pa]	
T [K]	$\text{Al}^+$	$\text{AlO}^+$	$\text{Al}_2\text{O}^+$	Al	AlO	$\text{Al}_2\text{O}$
2164	8,62E+00	4,33E-01	2,84E-03	9,35E-02	2,59E-03	3,27E-03
2157	8,23E+00	4,24E-01	2,08E-03	8,89E-02	2,54E-03	2,39E-03
2140	6,80E+00	3,16E-01	1,08E-03	7,29E-02	1,87E-03	1,23E-03
2122	5,85E+00	2,47E-01	5,48E-04	6,22E-02	1,45E-03	6,18E-04
2112	4,62E+00	2,08E-01	–	4,89E-02	1,22E-03	–
2089	3,17E+00	1,34E-01	–	3,31E-02	7,74E-04	–
2080	2,67E+00	9,83E-02	–	2,78E-02	5,67E-04	–
2059	2,03E+00	7,26E-02	–	2,09E-02	4,14E-04	–

Tabelle II.5: Gemessene Intensitäten der Reinstoffmessung an  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  zur Berechnung der Aktivität für die Probe  $\text{Al}_2\text{O}_3$  56 mol-% bei 69,9 eV und die daraus resultierenden Partialdrücke.

	A	B	Elektronenenergie		verwendete Ionisierungsquerschnitte $\sigma$ :			
Dy	-34009	16,104	69,9	eV	Dy	10,235	$\text{DyO}_2$	9,579
$\text{DyO}$	-35875	17,035			$\text{DyO}$	11,186		
$\text{DyO}_2$	-28426	12,232						

Messung 1		[mV]			[Pa]	
T [K]	$\text{Dy}^+$	$\text{DyO}^+$	$\text{DyO}_2^+$	Dy	$\text{DyO}$	$\text{DyO}_2$
2295	1,92E+00	2,59E+00	5,06E-02	8,59E-03	1,06E-02	2,42E-04
2272	1,50E+00	1,97E+00	6,02E-02	6,63E-03	7,97E-03	2,85E-04
2251	1,00E+00	1,47E+00	4,40E-02	4,39E-03	5,92E-03	2,06E-04
2234	7,92E-01	1,08E+00	3,30E-02	3,45E-03	4,32E-03	1,53E-04
2210	5,45E-01	7,47E-01	1,88E-02	2,35E-03	2,95E-03	8,66E-05
2191	3,98E-01	5,43E-01	1,84E-02	1,70E-03	2,12E-03	8,42E-05
2176	3,05E-01	4,34E-01	1,68E-02	1,30E-03	1,69E-03	7,62E-05
2159	2,43E-01	3,46E-01	1,29E-02	1,02E-03	1,33E-03	5,81E-05
2143	1,89E-01	2,33E-01	5,78E-03	7,88E-04	8,91E-04	2,58E-05
2126	1,67E-01	1,62E-01	1,10E-02	6,94E-04	6,14E-04	4,89E-05
2106	8,76E-02	1,10E-01	5,74E-03	3,60E-04	4,12E-04	2,52E-05
2090	7,22E-02	7,45E-02	–	2,94E-04	2,78E-04	–
2072	5,77E-02	6,70E-02	–	2,33E-04	2,48E-04	–
2058	3,68E-02	5,60E-02	–	1,48E-04	2,06E-04	–
2032	3,98E-02	3,94E-02	–	1,58E-04	1,43E-04	–
2011	2,05E-02	2,27E-02	–	8,03E-05	8,12E-05	–



Tabelle II.6: Gemessene Intensitäten dreier Messungen im Zwei-Phasen-Raum  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ - $\text{DyAlO}_3$  der Probe  $\text{Al}_2\text{O}_3$  56 mol-% bei 69,9 eV. Die Ionisierungsquerschnitte  $\sigma$  zur Berechnung der Partialdrücke können Tabelle II.4 und II.5 entnommen werden.

Messung 1			[mV]		
T [K]	$\text{Al}^+$	$\text{AlO}^+$	$\text{Dy}^+$	$\text{DyO}^+$	$\text{DyO}_2^+$
2151	1,13E+00	1,09E-01	3,28E-02	7,41E-02	4,63E-02
2148	1,20E+00	1,22E-01	2,93E-02	7,13E-02	2,73E-02
2147	1,29E+00	1,05E-01	2,99E-02	7,50E-02	2,76E-02
2142	3,49E+00	1,14E-01	2,46E-02	4,20E-02	2,20E-02
2135	8,78E-01	9,46E-02	2,19E-02	3,51E-02	9,06E-03
2131	3,89E+00	1,38E-01	2,71E-02	4,99E-02	8,61E-03
2126	3,79E+00	1,38E-01	2,92E+00	3,88E-02	1,65E-02
2123	3,59E+00	1,28E-01	2,97E-02	3,90E-02	0,00E+00
2116	3,59E+00	1,11E-01	2,67E-02	3,03E-02	9,82E-03
2110	3,05E+00	9,36E-02	1,49E-02	2,00E-02	9,27E-03
2108	3,22E+00	1,03E-01	1,99E-02	2,02E-02	0,00E+00
2102	2,87E+00	8,78E-02	1,62E-02	1,82E-02	7,02E-03
2098	2,78E+00	7,82E-02	1,66E-02	1,41E-02	9,79E-03
2091	2,63E+00	6,49E-02	9,94E-03	8,78E-03	1,13E-02
2086	2,41E+00	6,83E-02	8,53E-03	1,12E-02	8,09E-03
2162	6,23E+00	1,90E-01	1,02E-01	9,99E-02	1,52E-02
2153	5,62E+00	0,00E+00	8,10E-02	6,31E-02	1,20E-02
2138	4,87E+00	1,48E-01	4,44E-02	4,48E-02	8,11E-03
2157	6,17E+00	1,73E-01	9,47E-02	9,66E-02	0,00E+00
2132	5,19E+00	1,60E-01	3,43E-02	3,25E-02	5,65E-03

Messung 2			[mV]		
T [K]	Al <sup>+</sup>	AlO <sup>+</sup>	Dy <sup>+</sup>	DyO <sup>+</sup>	DyO <sub>2</sub> <sup>+</sup>
2158	6,92E+00	2,24E-01	8,39E-02	1,15E-01	1,62E-02
2160	6,95E+00	1,98E-01	7,46E-02	1,28E-01	1,53E-02
2156	6,57E+00	1,82E-01	7,71E-02	9,42E-02	–
2152	5,97E+00	1,89E-01	5,99E-02	7,90E-02	–
2147	5,39E+00	1,61E-01	4,74E-02	6,65E-02	7,91E-03
2141	5,41E+00	1,43E-01	4,03E-02	6,18E-02	–
2137	4,53E+00	1,54E-01	3,92E-02	4,50E-02	–
2130	3,93E+00	1,39E-01	2,79E-02	3,54E-02	–
2126	3,68E+00	1,28E-01	1,65E-02	2,88E-02	–
2122	3,48E+00	1,18E-01	1,96E-02	2,51E-02	6,98E-03
2110	2,83E+00	9,00E-02	1,54E-02	2,09E-02	7,30E-03
2103	2,71E+00	8,33E-02	1,56E-02	1,38E-02	5,66E-03
2100	2,49E+00	7,89E-02	1,50E-02	1,98E-02	–
2091	2,25E+00	7,02E-02	1,15E-02	8,69E-03	8,37E-03
2083	1,90E+00	6,10E-02	8,78E-03	8,94E-03	–
2188	6,51E+00	3,00E-01	1,56E-01	2,54E-01	1,49E-02
2178	8,72E+00	2,42E-01	1,11E-01	1,54E-01	7,05E-03
2162	7,08E+00	2,07E-01	9,22E-02	1,45E-01	7,01E-03
2185	9,61E+00	2,48E-01	1,41E-01	1,83E-01	–
2159	6,90E+00	1,97E-01	7,26E-01	9,87E-02	1,04E-02

Messung 3			[mV]		
T [K]	Al <sup>+</sup>	AlO <sup>+</sup>	Dy <sup>+</sup>	DyO <sup>+</sup>	DyO <sub>2</sub> <sup>+</sup>
2182	6,89E+00	2,84E-01	1,46E-01	2,13E-01	1,01E-02
2172	9,15E+00	2,59E-01	1,18E-01	1,47E-01	6,33E-03
2168	8,85E+00	2,41E-01	9,48E-02	1,55E-01	8,98E-03
2166	8,62E+00	2,23E-01	8,30E-02	1,25E-01	1,59E-02
2159	7,54E+00	2,03E-01	9,11E-02	1,09E-01	1,33E-02
2154	7,04E+00	1,98E-01	6,90E-02	9,71E-02	7,54E-03
2146	6,38E+00	1,74E-01	6,73E-02	6,50E-02	9,89E-03
2143	6,17E+00	1,60E-01	5,48E-02	7,14E-02	5,30E-03
2134	5,09E+00	1,41E-01	4,80E-02	5,03E-02	3,92E-03

Messung 1			[Pa]		
T [K]	Al	AlO	Dy	DyO	DyO <sub>2</sub>
2151	9,00E-03	7,10E-04	1,38E-04	1,26E-04	2,07E-04
2148	9,53E-03	7,92E-04	1,23E-04	1,12E-04	1,22E-04
2147	1,02E-02	6,83E-04	1,25E-04	1,14E-04	1,24E-04
2142	2,76E-02	7,36E-04	1,03E-04	9,41E-05	9,81E-05
2135	6,91E-03	6,10E-04	9,12E-05	8,35E-05	4,03E-05
2131	3,06E-02	8,88E-04	1,13E-04	1,03E-04	3,82E-05
2126	2,97E-02	8,84E-04	1,21E-02	1,11E-02	7,30E-05
2123	2,81E-02	8,22E-04	1,23E-04	1,12E-04	–
2116	2,80E-02	7,11E-04	1,10E-04	1,01E-04	4,33E-05
2110	2,37E-02	5,96E-04	6,11E-05	5,59E-05	4,08E-05
2108	2,51E-02	6,57E-04	8,19E-05	7,49E-05	–
2102	2,23E-02	5,57E-04	6,65E-05	6,08E-05	3,07E-05
2098	2,15E-02	4,95E-04	6,79E-05	6,22E-05	4,28E-05
2091	2,03E-02	4,09E-04	4,05E-05	3,71E-05	4,91E-05
2086	1,85E-02	4,30E-04	3,47E-05	3,17E-05	3,51E-05
2162	4,97E-02	1,24E-03	4,30E-04	3,94E-04	6,83E-05
2153	4,47E-02	0,00E+00	3,40E-04	3,11E-04	5,37E-05
2138	3,84E-02	9,57E-04	1,85E-04	1,69E-04	3,61E-05
2157	4,92E-02	1,12E-03	3,98E-04	3,64E-04	–
2132	4,09E-02	1,03E-03	1,43E-04	1,30E-04	2,51E-05

Messung 2			[Pa]		
T [K]	Al	AlO	Dy	DyO	DyO <sub>2</sub>
2158	5,51E-02	1,46E-03	3,53E-04	4,44E-04	7,29E-05
2160	5,54E-02	1,29E-03	3,14E-04	4,95E-04	6,89E-05
2156	5,22E-02	1,19E-03	3,24E-04	3,62E-04	–
2152	4,74E-02	1,23E-03	2,51E-04	3,03E-04	–
2147	4,27E-02	1,04E-03	1,98E-04	2,55E-04	3,54E-05
2141	4,27E-02	9,23E-04	1,68E-04	2,36E-04	–
2137	3,57E-02	9,95E-04	1,63E-04	1,72E-04	–
2130	3,09E-02	8,93E-04	1,16E-04	1,34E-04	–
2126	2,88E-02	8,20E-04	6,85E-05	1,09E-04	–
2122	2,72E-02	7,54E-04	8,12E-05	9,49E-05	3,08E-05
2110	2,21E-02	5,73E-04	6,35E-05	7,86E-05	3,21E-05
2103	2,10E-02	5,29E-04	6,41E-05	5,16E-05	2,48E-05
2100	1,93E-02	5,00E-04	6,12E-05	7,41E-05	–
2091	1,73E-02	4,43E-04	4,67E-05	3,24E-05	3,64E-05
2083	1,46E-02	3,84E-04	3,57E-05	3,32E-05	–
2188	5,25E-02	1,98E-03	6,66E-04	9,93E-04	6,80E-05
2178	7,01E-02	1,59E-03	4,71E-04	5,99E-04	3,20E-05
2162	5,65E-02	1,35E-03	3,88E-04	5,59E-04	3,16E-05
2185	7,75E-02	1,64E-03	6,00E-04	7,13E-04	–
2159	5,49E-02	1,28E-03	3,05E-03	3,80E-04	4,67E-05

Messung 3			[Pa]		
T [K]	Al	AlO	Dy	DyO	DyO <sub>2</sub>
2182	5,55E-02	1,87E-03	1,75E-04	2,34E-04	6,48E-06
2172	7,33E-02	1,70E-03	1,41E-04	1,61E-04	4,04E-06
2168	7,08E-02	1,57E-03	1,13E-04	1,69E-04	5,72E-06
2166	6,89E-02	1,46E-03	9,88E-05	1,36E-04	1,01E-05
2159	6,00E-02	1,32E-03	1,08E-04	1,18E-04	8,41E-06
2154	5,59E-02	1,28E-03	8,17E-05	1,05E-04	4,77E-06
2146	5,05E-02	1,12E-03	7,93E-05	7,01E-05	6,23E-06
2143	4,88E-02	1,03E-03	6,46E-05	7,70E-05	3,33E-06
2134	4,01E-02	9,07E-04	5,64E-05	5,40E-05	2,46E-06

Tabelle II.7 Gemessene Intensitäten der Reinstoffmessungen an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zur Berechnung der Aktivität für die Probe  $\text{Al}_2\text{O}_3$  41 mol-% bei 69,9 eV und die daraus resultierenden Partialdrücke.

	A	B	Elektronenenergie		verwendete Ionisierungsquerschnitte $\sigma$ :			
Al	-29631	15,894	69,9	eV	Al	5,406	$\text{Al}_2\text{O}$	9,060
AlO	-35837	17,412			AlO	5,006		
$\text{Al}_2\text{O}$	-22133	10,974						

Messung 1		[mV]			[Pa]	
T [K]	$\text{Al}^+$	$\text{AlO}^+$	$\text{Al}_2\text{O}^+$	Al	AlO	$\text{Al}_2\text{O}$
2302	4,45E+01	2,27E+00	4,39E-02	4,25E-01	2,86E-02	2,14E-02
2274	3,40E+01	1,45E+00	1,59E-02	3,21E-01	1,80E-02	7,68E-03
2243	2,51E+01	1,06E+00	1,09E-02	2,34E-01	1,30E-02	5,19E-03
2217	1,89E+01	7,48E-01	7,29E-03	1,74E-01	9,06E-03	3,42E-03
2183	1,09E+01	4,16E-01	4,49E-03	9,91E-02	4,95E-03	2,08E-03
2165	9,12E+00	2,89E-01	5,27E-03	8,21E-02	3,42E-03	2,42E-03
2129	5,01E+00	1,35E-01	3,51E-03	4,44E-02	1,57E-03	1,58E-03
2110	3,55E+00	1,08E-01	4,13E-03	3,12E-02	1,24E-03	1,84E-03
2083	2,36E+00	–	2,22E-03	2,04E-02	–	9,78E-04
2061	1,55E+00	–	1,38E-03	1,33E-02	–	6,01E-04
2025	1,05E+00	–	9,33E-04	8,88E-03	–	4,00E-04
1991	5,50E-01	–	9,19E-04	4,55E-03	–	3,87E-04
1973	3,95E-01	–	9,02E-04	3,24E-03	–	3,77E-04
1943	3,32E-01	–	6,76E-04	2,68E-03	–	2,78E-04
1928	2,89E-01	–	–	2,31E-03	–	–
1903	1,30E-01	–	–	1,03E-03	–	–

Tabelle II.8: Gemessene Intensitäten der Reinstoffmessung an  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  zur Berechnung der Aktivität für die Probe  $\text{Al}_2\text{O}_3$  41 mol-% bei 69,9 eV und die daraus resultierenden Partialdrücke.

	A	B	Elektronenenergie		verwendete Ionisierungsquerschnitte $\sigma$ :			
Dy	-34382	16,259	69,9	eV	Dy	10,235	$\text{DyO}_2$	9,579
$\text{DyO}$	-34890	16,527			$\text{DyO}$	11,186		
$\text{DyO}_2$	-19714	8,622						

Messung 1		[mV]			[Pa]	
T [K]	$\text{Dy}^+$	$\text{DyO}^+$	$\text{DyO}_2^+$	Dy	$\text{DyO}$	$\text{DyO}_2$
2357	3,83E+00	5,18E+00	1,89E-01	1,98E-02	2,45E-02	1,05E-03
2333	2,61E+00	3,16E+00	1,19E-01	1,33E-02	1,48E-02	6,52E-04
2312	1,84E+00	2,22E+00	9,01E-02	9,34E-03	1,03E-02	4,89E-04
2282	1,23E+00	1,63E+00	6,39E-02	6,16E-03	7,47E-03	3,42E-04
2248	8,50E-01	1,04E+00	6,39E-02	4,19E-03	4,69E-03	3,37E-04
2215	5,53E-01	6,67E-01	4,29E-02	2,69E-03	2,97E-03	2,23E-04
2190	3,96E-01	5,05E-01	3,90E-02	1,90E-03	2,22E-03	2,01E-04
2168	2,73E-01	3,30E-01	2,54E-02	1,30E-03	1,44E-03	1,29E-04
2139	1,78E-01	1,93E-01	2,89E-02	8,37E-04	8,29E-04	1,45E-04
2118	1,03E-01	1,01E-01	1,90E-02	4,81E-04	4,28E-04	9,45E-05
2098	7,28E-02	8,15E-02	1,23E-02	3,35E-04	3,44E-04	6,04E-05
2066	3,94E-02	3,97E-02	1,07E-02	1,79E-04	1,65E-04	5,17E-05
2029	2,50E-02	2,68E-02	1,19E-02	1,11E-04	1,09E-04	5,69E-05
2001	1,52E-02	1,35E-02	–	6,70E-05	5,44E-05	–
1976	6,57E-03	9,41E-03	–	2,85E-05	3,73E-05	–
1952	–	7,34E-03	–	–	2,88E-05	–

Tabelle II.9: Gemessene Intensitäten dreier Messungen im Zwei-Phasen-Raum  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ - $\text{DyAlO}_3$  der Probe  $\text{Al}_2\text{O}_3$  41 mol-%. Die Ionisierungsquerschnitte  $\sigma$  zur Berechnung der Partialdrücke können Tabelle II.7 und II.8 entnommen werden.

Messung 1			[mV]		
T [K]	Al <sup>+</sup>	Al <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	Dy <sup>+</sup>	DyO <sup>+</sup>	DyO <sub>2</sub>
2116	1,74E-01	3,70E-03	2,00E-02	3,69E-02	–
2104	1,44E-01	2,81E-03	2,34E-02	3,13E-02	–
2087	9,62E-02	2,89E-03	1,28E-02	1,78E-02	–
2068	7,50E-02	1,82E-03	1,44E-02	1,81E-02	–
2044	5,09E-02	1,88E-03	8,74E-03	1,13E-02	–

Messung 1			[Pa]		
T [K]	Al	Al <sub>2</sub> O	Dy	DyO	DyO <sub>2</sub>
2116	1,67E-03	9,85E-04	1,01E-04	1,80E-04	–
2104	1,37E-03	7,44E-04	1,18E-04	1,52E-04	–
2087	9,11E-04	7,58E-04	6,42E-05	8,54E-05	–
2068	7,04E-04	4,74E-04	7,14E-05	8,61E-05	–
2044	4,72E-04	4,85E-04	4,28E-05	5,34E-05	–

Messung 2			[mV]		
T [K]	Al <sup>+</sup>	Al <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	Dy <sup>+</sup>	DyO <sup>+</sup>	DyO <sub>2</sub>
2134	2,85E-01	6,56E-03	4,19E-02	6,17E-02	1,13E-02
2107	1,47E-01	2,62E-03	2,82E-02	3,17E-02	1,08E-02
2090	9,93E-02	1,83E-03	1,47E-02	2,52E-02	8,01E-03

Messung 2			[Pa]		
T [K]	Al	Al <sub>2</sub> O	Dy	DyO	DyO <sub>2</sub>
2134	2,76E-03	1,76E-03	2,14E-04	2,89E-04	6,15E-05
2107	1,41E-03	6,95E-04	1,42E-04	1,46E-04	5,84E-05
2090	9,42E-04	4,81E-04	7,37E-05	1,15E-04	4,29E-05

Messung 3			[mV]		
T [K]	Al <sup>+</sup>	Al <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	Dy <sup>+</sup>	DyO <sup>+</sup>	DyO <sub>2</sub>
2133	2,35E-01	3,69E-03	3,30E-02	5,93E-02	1,08E-02
2106	1,66E-01	2,12E-03	2,03E-02	2,45E-02	6,56E-03
2072	8,64E-02	1,58E-03	1,16E-02	1,67E-02	–
2012	2,96E-02	1,13E-03	3,77E-03	6,82E-03	–

Messung 3			[Pa]		
T [K]	Al	Al <sub>2</sub> O	Dy	DyO	DyO <sub>2</sub>
2133	2,271E-03	9,914E-04	1,686E-04	2,775E-04	5,898E-05
2106	1,588E-03	5,627E-04	1,024E-04	1,133E-04	3,537E-05
2072	8,125E-04	1,90E-04	5,785E-05	7,568E-05	–
2012	2,705E-04	4,114E-04	1,817E-05	3,011E-05	–

Tabelle II.10: Aktivitäten und freie Bildungsenthalpien der Probe Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 56 mol-% (27,7 eV). Die Berechnung der freien Bildungsenthalpien für 298 K erfolgten mit Hilfe der Enthalpieinkremente aus [II.1, II.2, 5.6]

Messung 1 T [K]	a(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	a(Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Δ <sub>f</sub> G <sub>T</sub> (DyAlO <sub>3</sub> ) kJ/mol	Δ <sub>f</sub> G <sub>T</sub> (Dy <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> ) kJ/mol	Δ <sub>f</sub> G <sub>298K</sub> (DyAlO <sub>3</sub> ) kJ/mol	Δ <sub>f</sub> G <sub>298K</sub> (Dy <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> ) kJ/mol
2131	6,40E-01	3,43E-02	-40,64	-143,48	-40,64	-143,51
2090	7,85E-01	3,86E-02	-37,23	-129,60	-37,23	-129,64
2052	8,95E-01	4,69E-02	-35,65	-126,04	-35,65	-126,09
2016	1,24E+00	4,33E-02	-38,24	-138,58	-38,24	-138,62
1998	1,36E+00	3,92E-02	-42,83	-160,34	-42,83	-160,38
2029	1,00E+00	4,19E-02	-39,54	-144,19	-39,54	-144,23
2074	8,13E-01	4,11E-02	-37,13	-130,65	-37,13	-130,69
2106	5,03E-01	2,49E-02	-39,54	-133,05	-39,54	-133,08
		Mittel- wert:	<b>-38,9</b>	<b>-138,2</b>	<b>-38,9</b>	<b>-138,3</b>
		Stabw.:	<b>2,3</b>	<b>11,1</b>	<b>2,3</b>	<b>11,1</b>



Messung 2 T [K]	a(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	a(Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	$\Delta_f G_T$ (DyAlO <sub>3</sub> ) kJ/mol	$\Delta_f G_T$ (Dy <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> ) kJ/mol	$\Delta_f G_{298K}$ (DyAlO <sub>3</sub> ) kJ/mol	$\Delta_f G_{298K}$ (Dy <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> ) kJ/mol
2120	2,58E-01	3,53E-02	-40,43	-143,22	-40,43	-143,22
2079	2,13E-01	5,53E-02	-35,45	-127,19	-35,45	-127,19
2035	2,12E-01	4,41E-02	-36,95	-131,95	-36,95	-131,95
1995	1,23E-01	3,37E-02	-40,79	-147,71	-40,79	-147,71
2025	7,54E-02	3,64E-02	-38,80	-138,22	-38,80	-138,22
2058	2,42E-01	4,15E-02	-37,79	-134,50	-37,79	-134,50
2100	2,26E-01	3,38E-02	-40,48	-143,29	-40,48	-143,29
		Mittel- wert:	<b>-124,2</b>	<b>-36,4</b>	<b>-36,4</b>	<b>-129,4</b>
		Stabw.:	<b>2,0</b>	<b>7,2</b>	<b>2,0</b>	<b>7,2</b>

Tabelle II.11: Aktivitäten und freie Bildungsenthalpien der Probe  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 56-mol-% (69,9 eV)

Messung 1 T [K]	a(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	a(Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	$\Delta_f G_T$ (DyAlO <sub>3</sub> ) kJ/mol	$\Delta_f G_T$ (Dy <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> ) kJ/mol	$\Delta_f G_{298K}$ (DyAlO <sub>3</sub> ) kJ/mol	$\Delta_f G_{298K}$ (Dy <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> ) kJ/mol
2151	1,66E-01	1,32E-01	-34,16	-134,57	-34,29	-134,74
2148	2,38E-01	1,43E-01	-30,18	-116,18	-30,33	-116,42
2147	1,47E-01	1,67E-01	-33,08	-133,49	-33,25	-133,64
2142	8,53E-02	4,38E-02	-49,77	-193,15	-49,82	-193,24
2135	2,48E-01	3,62E-02	-41,84	-150,25	-41,87	-150,50
2131	2,00E-01	9,55E-02	-35,05	-133,65	-35,15	-133,85
2126	2,47E-01	4,99E-04	-79,57	-263,44	-79,57	-263,68
2123	2,42E-01	5,69E-02	-37,81	-138,45	-37,87	-138,70
2116	2,08E-01	3,81E-02	-42,54	-155,24	-42,58	-155,45
2110	1,81E-01	2,43E-02	-47,58	-172,68	-47,60	-172,87
2108	2,47E-01	1,98E-02	-46,63	-164,42	-46,65	-164,66
2102	2,18E-01	2,26E-02	-46,40	-165,81	-46,43	-166,03
2098	1,86E-01	1,19E-02	-53,32	-189,26	-53,33	-189,45
2086	2,25E-01	1,77E-02	-47,93	-169,66	-47,95	-169,88

2162	1,03E-01	6,99E-02	-44,30	-173,69	-44,37	-173,80
2138	1,57E-01	3,40E-02	-46,52	-172,50	-46,56	-172,66
2157	9,27E-02	7,97E-02	-44,02	-174,71	-44,10	-174,81
2132	2,28E-01	2,03E-02	-47,69	-169,30	-47,71	-169,53
		Mittel- wert:	<b>-44,91</b>	<b>-165,03</b>	<b>-44,97</b>	<b>-165,22</b>
		Stabw.:	<b>10,75</b>	<b>32,27</b>	<b>10,71</b>	<b>32,26</b>

Messung 2 T [K]	a(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	a(Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	$\Delta_f G_T$ (DyAlO <sub>3</sub> ) kJ/mol	$\Delta_f G_T$ (Dy <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> ) kJ/mol	$\Delta_f G_{298K}$ (DyAlO <sub>3</sub> ) kJ/mol	$\Delta_f G_{298K}$ (Dy <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> ) kJ/mol
2158	1,75E-01	1,49E-01	-32,68	-129,27	-32,68	-129,27
2160	1,13E-01	2,17E-01	-33,28	-138,99	-33,43	-139,16
2156	1,08E-01	9,54E-02	-40,99	-162,82	-41,21	-162,93
2152	1,58E-01	8,47E-02	-38,61	-148,88	-38,70	-148,99
2147	1,28E-01	7,48E-02	-41,48	-161,12	-41,56	-161,28
2141	1,12E-01	8,77E-02	-41,16	-162,50	-41,24	-162,63
2137	1,92E-01	3,94E-02	-43,40	-159,53	-43,48	-159,64
2130	2,12E-01	3,44E-02	-43,58	-158,25	-43,62	-158,44
2126	2,10E-01	3,69E-02	-42,97	-156,53	-43,00	-156,74
2122	2,02E-01	2,37E-02	-47,12	-169,62	-47,16	-169,83
2110	1,73E-01	2,66E-02	-47,18	-172,30	-47,21	-172,50
2103	1,91E-01	9,75E-03	-54,94	-193,74	-54,96	-193,91
2100	1,93E-01	3,30E-02	-44,12	-161,03	-44,12	-161,22
2083	2,33E-01	9,86E-03	-52,60	-183,00	-52,60	-183,00
2188	1,50E-01	3,09E-01	-27,94	-118,35	-27,95	-118,58
2178	8,59E-02	1,38E-01	-40,14	-164,87	-40,45	-165,02
2162	1,19E-01	2,39E-01	-32,02	-134,36	-32,16	-134,44
2185	6,47E-02	1,42E-01	-42,60	-177,54	-42,83	-177,65
2159	1,19E-01	1,07E-02	-59,82	-217,70	-59,97	-217,76
		Mittel- wert:	<b>-42,45</b>	<b>-161,60</b>	<b>-42,54</b>	<b>-161,74</b>
		Stabw:	<b>7,94</b>	<b>22,92</b>	<b>7,93</b>	<b>22,91</b>

Messung 3 T [K]	a(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	a(Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	$\Delta_f G_T$ (DyAlO <sub>3</sub> ) kJ/mol	$\Delta_f G_T$ (Dy <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> ) kJ/mol	$\Delta_f G_{298K}$ (DyAlO <sub>3</sub> ) kJ/mol	$\Delta_f G_{298K}$ (Dy <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> ) kJ/mol
2182	1,52E-01	2,40E-01	-30,02	-124,26	-34,84	-124,09
2172	1,26E-01	1,38E-01	-36,52	-146,88	-41,34	-146,93
2168	1,18E-01	2,28E-01	-32,60	-136,31	-37,42	-136,44
2166	1,06E-01	1,49E-01	-37,34	-152,37	-42,16	-152,53
2159	1,20E-01	1,14E-01	-38,51	-153,61	-43,33	-153,92
2154	1,40E-01	1,26E-01	-36,13	-143,61	-40,96	-144,02
2146	1,42E-01	5,15E-02	-43,87	-166,43	-48,70	-167,00
2143	1,28E-01	9,21E-02	-39,57	-155,36	-44,40	-155,99
2134	1,47E-01	5,00E-02	-43,61	-164,90	-48,45	-165,71
		Mittel- wert:	<b>-37,57</b>	<b>-149,30</b>	<b>-42,40</b>	<b>-149,62</b>
		Stabw.:	<b>4,56</b>	<b>13,40</b>	<b>4,56</b>	<b>13,66</b>

Tabelle II.12: Aktivitäten und freie Bildungsenthalpien der Probe  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 41 mol-% (69,9 eV)

Messung 1 T [K]	a(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	a(Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	$\Delta_f G_T$ (Dy <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>9</sub> ) kJ/mol	$\Delta_f G_T$ (DyAlO <sub>3</sub> ) kJ/mol	$\Delta_f G_{298K}$ (Dy <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>9</sub> ) kJ/mol	$\Delta_f G_{298K}$ (DyAlO <sub>3</sub> ) kJ/mol
2134	1,38E-01	1,86E-01	-94,72	-32,45	-94,86	-32,64
2107	3,66E-02	9,22E-02	-141,50	-49,87	-141,54	-49,96
2090	2,69E-02	1,62E-01	-126,09	-47,22	-126,11	-47,39
		Mittel- wert:	<b>-120,8</b>	<b>-43,2</b>	<b>-110,3</b>	<b>-48,0</b>
		Stabw.:	<b>23,8</b>	<b>9,4</b>	<b>24,1</b>	<b>9,4</b>

Messung 2 T [K]	a(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	a(Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	$\Delta_f G_T$ (Dy <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>9</sub> ) kJ/mol	$\Delta_f G_T$ (DyAlO <sub>3</sub> ) kJ/mol	$\Delta_f G_{298K}$ (Dy <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>9</sub> ) kJ/mol	$\Delta_f G_{298K}$ (DyAlO <sub>3</sub> ) kJ/mol
2133	5,33E-02	2,11E-01	-107,12	-39,78	-107,17	-39,99
2106	1,13E-02	6,25E-02	-175,59	-63,52	-175,60	-63,58
2072	1,24E-02	1,14E-01	-150,30	-56,49	-150,32	-56,71
2012	1,67E-02	2,25E-01	-118,32	-46,69	-118,32	-51,49
		Mittel- wert:	<b>-137,8</b>	<b>-51,6</b>	<b>-127,8</b>	<b>-56,4</b>
		Stabw.:	<b>31,1</b>	<b>10,5</b>	<b>31,1</b>	<b>10,5</b>

Messung 3 T [K]	a(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	a(Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	$\Delta_f G_T$ (Dy <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>9</sub> ) kJ/mol	$\Delta_f G_T$ (DyAlO <sub>3</sub> ) kJ/mol	$\Delta_f G_{298K}$ (Dy <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>9</sub> ) kJ/mol	$\Delta_f G_{298K}$ (DyAlO <sub>3</sub> ) kJ/mol
2116	8,13E-02	1,51E-01	-110,77	-38,73	-110,86	-38,88
2104	4,27E-02	1,20E-01	-129,23	-46,10	-129,27	-46,22
2087	1,00E-01	7,47E-02	-129,90	-42,45	-130,00	-42,52
2068	2,74E-02	1,38E-01	-129,91	-47,93	-129,94	-48,07
2044	4,44E-02	1,34E-01	-121,31	-43,56	-121,35	-43,69
		Mittel- wert:	<b>-124,2</b>	<b>-43,8</b>	<b>-114,1</b>	<b>-48,6</b>
		Stabw:	<b>8,4</b>	<b>3,5</b>	<b>8,5</b>	<b>3,5</b>

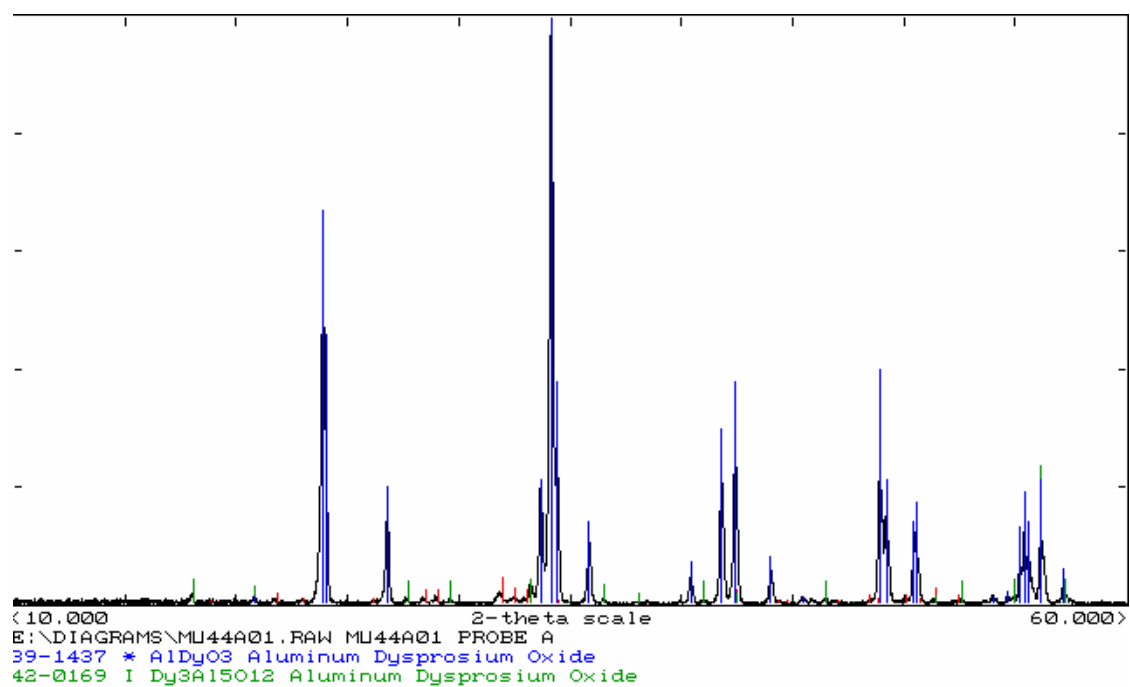


Abbildung II.1: Röntgenspektrum der zweiphasigen Probe  
 $\text{DyAlO}_3\text{-Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  56 mol-%) nach den Messungen

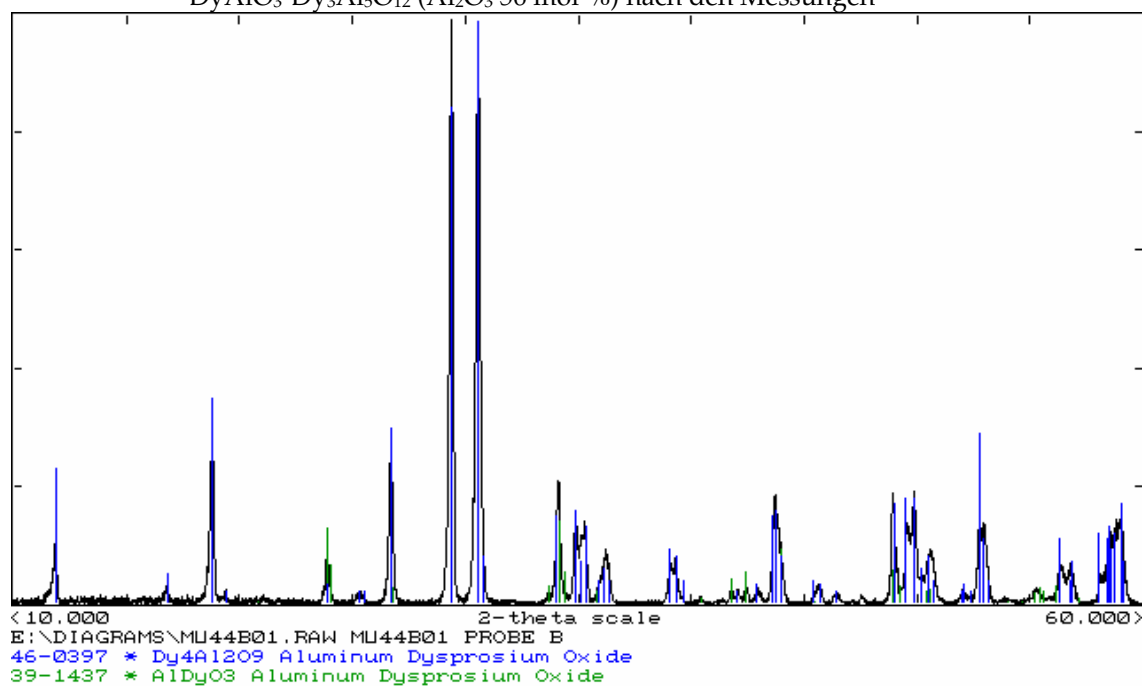


Abbildung II.2: Röntgenspektrum der zweiphasigen Probe  
 $\text{DyAlO}_3\text{-Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  41 mol-%) nach den Messungen

### III Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik (IWV 2) der Forschungszentrum Jülich GmbH durchgeführt.

Mein Dank gilt an erster Stelle meinem Doktorvater Herrn Universitätsprofessor Dr.-Ing.-L. Singheiser für die Vergabe der Arbeit und für die Möglichkeit der Durchführung am IWV 2. Danken möchte ich auch Herrn Professor Dr. rer. nat. K. Hilpert für die Betreuung der Arbeit.

Bei allen Mitarbeitern des IWV 2, die mich bei der Ausführung dieser Arbeit unterstützt haben, bedanke ich mich an dieser Stelle ganz herzlich. Mein besonderer Dank gilt Herrn Dipl.-Ing. Dieter Kath, Herrn Dipl.-Ing. Dietmar Kobertz und Herrn Günther Pütz, die mich bei der praktischen Durchführung der Messungen unterstützten. Herrn Dr. rer. nat. Egbert Wessel danke ich für die REM/EDX-Analysen und wertvolle Interpretationshilfen. Bei Herrn Dr. rer. nat. Mischa Ohnesorge, Dr. rer. nat. Anke Löhken bedanke ich mich für interessante und hilfreiche Diskussionen.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Dr.-Ing. Torsten Markus, der während der gesamten Promotionszeit als Ansprechpartner zur Verfügung stand.

Des Weiteren möchte ich den Mitarbeitern der Firma Philips danken, insbesondere Herrn Dr. U. Niemann und Herrn Jost (Philips GmbH Forschungslaboratorien, Aachen) sowie den Herren Dr. W. van Erk, Dr. G. Belder und Dr. G.M.M. Kappen (Philips Lighting B. V., Eindhoven, Niederlande). Durch den freundlichen Umgang gestaltete sich die Zusammenarbeit als sehr angenehm.

Forschungszentrum Jülich  
*in der Helmholtz-Gemeinschaft*



Jül-4214  
April 2006  
ISSN 0944-2952